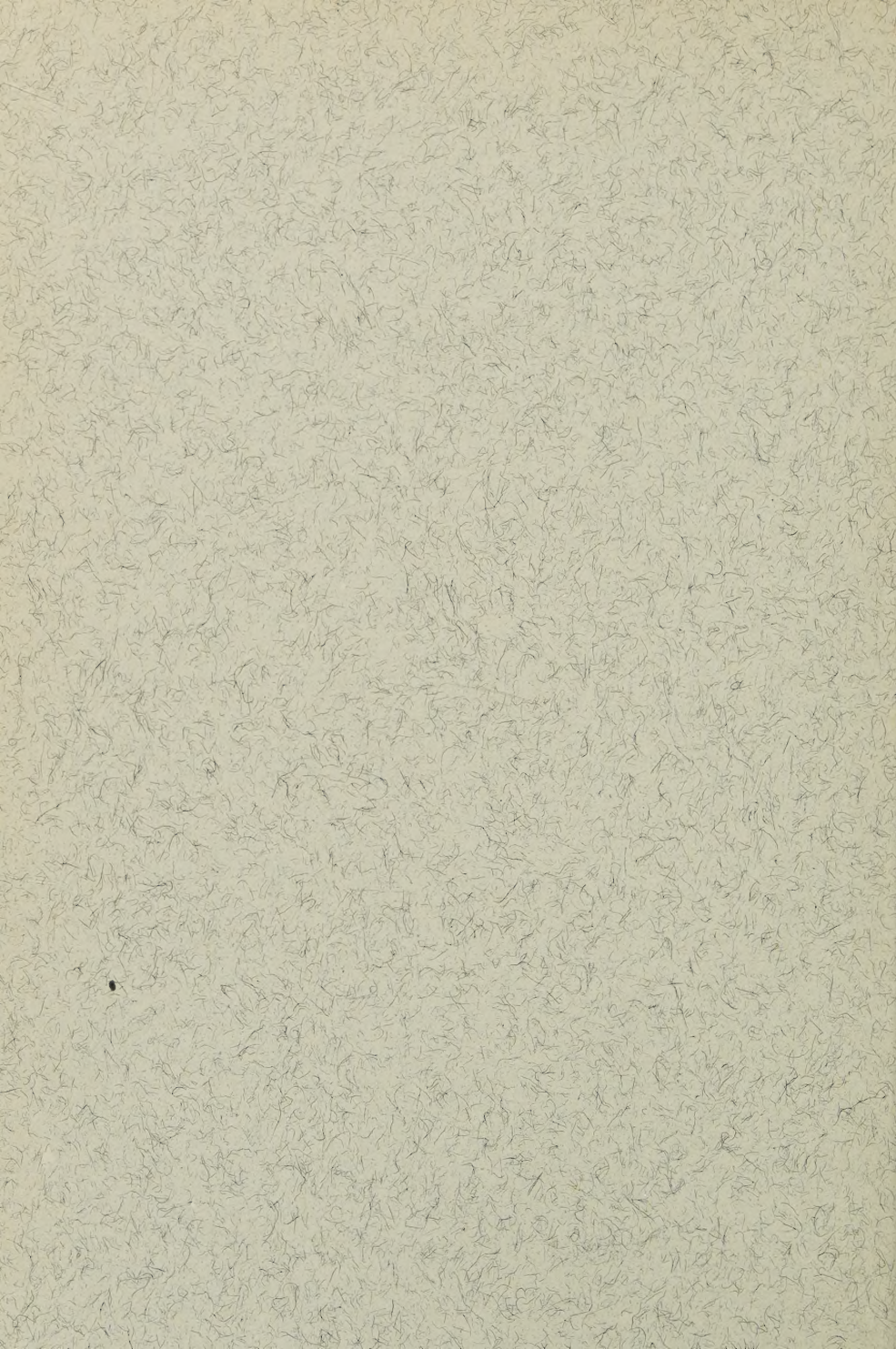


Heinz Roßwurm

KATALYSE AN MISCHKRISTALLEN DES EISENS,
KOBALTS UND NICKELS MIT GERMANIUM

Frankfurt am Main 1963





Digitized by the Internet Archive
in 2026

Katalyse an Mischkristallen des Eisens, Kobalts
und Nickels mit Germanium

I N A U G U R A L - D I S S E R T A T I O N

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der

Johann-Wolfgang-Goethe-Universität

Frankfurt am Main

vorgelegt von

Heinz Roßwurm

aus Hausen ü./Aar, Kreis Untertaunus

Frankfurt am Main 1963

Gedruckt mit Genehmigung
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt am Main



1. Gutachter (Referent) : Professor Dr. Paul Royen
 2. Gutachter (Korreferent) : Professor Dr. Herbert Staude
- Tag der mündlichen Prüfung : 19. Juli 1963

I. Einleitung	1
II. Die Bedeutung der Erziehung	2
1. Die Bedeutung der Erziehung für das Individuum	2
2. Die Bedeutung der Erziehung für die Gesellschaft	3
3. Die Bedeutung der Erziehung für die Nation	4
III. Die Aufgaben der Erziehung	5
1. Die Aufgabe der Erziehung zur Persönlichkeitsbildung	5
2. Die Aufgabe der Erziehung zur Sozialisation	6
3. Die Aufgabe der Erziehung zur Berufsbildung	7
4. Die Aufgabe der Erziehung zur Gesundheitsförderung	8
5. Die Aufgabe der Erziehung zur Umweltbildung	9
6. Die Aufgabe der Erziehung zur Medienkompetenz	10
7. Die Aufgabe der Erziehung zur Digitalisierung	11
8. Die Aufgabe der Erziehung zur Nachhaltigkeit	12
9. Die Aufgabe der Erziehung zur Globalisierung	13
10. Die Aufgabe der Erziehung zur Diversität	14
11. Die Aufgabe der Erziehung zur Inklusion	15
12. Die Aufgabe der Erziehung zur Partizipation	16
13. Die Aufgabe der Erziehung zur Transparenz	17
14. Die Aufgabe der Erziehung zur Verantwortung	18
15. Die Aufgabe der Erziehung zur Solidarität	19
16. Die Aufgabe der Erziehung zur Gerechtigkeit	20
17. Die Aufgabe der Erziehung zur Freiheit	21
18. Die Aufgabe der Erziehung zur Gleichheit	22
19. Die Aufgabe der Erziehung zur Brüderlichkeit	23
20. Die Aufgabe der Erziehung zur Liebe	24
21. Die Aufgabe der Erziehung zur Hoffnung	25
22. Die Aufgabe der Erziehung zur Geduld	26
23. Die Aufgabe der Erziehung zur Demut	27
24. Die Aufgabe der Erziehung zur Bescheidenheit	28
25. Die Aufgabe der Erziehung zur Sanftmut	29
26. Die Aufgabe der Erziehung zur Milde	30
27. Die Aufgabe der Erziehung zur Güte	31
28. Die Aufgabe der Erziehung zur Freundlichkeit	32
29. Die Aufgabe der Erziehung zur Höflichkeit	33
30. Die Aufgabe der Erziehung zur Ehrlichkeit	34
31. Die Aufgabe der Erziehung zur Redlichkeit	35
32. Die Aufgabe der Erziehung zur Wahrhaftigkeit	36
33. Die Aufgabe der Erziehung zur Gerechtigkeit	37
34. Die Aufgabe der Erziehung zur Mäßigkeit	38
35. Die Aufgabe der Erziehung zur Enthalte	39
36. Die Aufgabe der Erziehung zur Keuschheit	40
37. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	41
38. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	42
39. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	43
40. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	44
41. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	45
42. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	46
43. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	47
44. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	48
45. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	49
46. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	50
47. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	51
48. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	52
49. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	53
50. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	54
51. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	55
52. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	56
53. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	57
54. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	58
55. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	59
56. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	60
57. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	61
58. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	62
59. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	63
60. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	64
61. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	65
62. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	66
63. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	67
64. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	68
65. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	69
66. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	70
67. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	71
68. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	72
69. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	73
70. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	74
71. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	75
72. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	76
73. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	77
74. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	78
75. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	79
76. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	80
77. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	81
78. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	82
79. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	83
80. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	84
81. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	85
82. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	86
83. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	87
84. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	88
85. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	89
86. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	90
87. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	91
88. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	92
89. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	93
90. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	94
91. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	95
92. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	96
93. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	97
94. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	98
95. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	99
96. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	100
97. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	101
98. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	102
99. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	103
100. Die Aufgabe der Erziehung zur Frömmigkeit	104

Inhaltsangabe

Seite

I. Einleitung

II. Herstellung der Mischkristalle

1. Allgemeine Betrachtungen	7
2. Darstellung der Mischoxide	9
3. Reduktion der Oxidgemische	12
4. Strukturen der Mischkristalle	14

III. Röntgenographische Untersuchungen der Mischkristalle

1. Bestimmung der Gitterkonstanten	
a) Allgemeine Betrachtungen	15
b) Beschreibung der Apparatur	16
c) Durchführung der Messungen	16
d) Wiedergabe der Meßergebnisse	17
2. Bestimmung der Teilchengröße und Gitterverzerrungen der Mischkristalle	
a) Allgemeine Betrachtung	20
b) Ausführung der Messungen	22
c) Wiedergabe der Meßergebnisse	23

IV. Oberflächenmessung der Mischkristalle 25

V. Elektrische Leitfähigkeitsmessungen an den Mischkristallen 26

VI. Ameisensäurezerfall

1. Allgemeine Betrachtungen	29
2. Kinetik des Ameisensäurezerfalls	31
3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten	33
4. Berechnung der Aktivierungsenergie	34
5. Beschreibung der Apparatur	36

	Seite
6. Berücksichtigung der Assoziation der Ameisensäure	42
7. Durchführung der Messungen	43
8. Wiedergabe der Meßergebnisse	45
9. Diskussion der Meßergebnisse	59
VII. <u>Cyclohexenhydrierung</u>	
1. Allgemeine Betrachtungen	63
2. Kinetik der Cyclohexenhydrierung	64
3. Beschreibung der Apparatur	66
4. Bestimmung des Umsatzes	69
5. Durchführung der Messungen	70
6. Wiedergabe der Meßergebnisse	73
7. Diskussion der Meßergebnisse	86
VIII. <u>Vergleich der Ergebnisse der Ameisensäure-dehydrierung und Cyclohexenhydrierung</u>	89
IX. <u>Zusammenfassung</u>	91
X. <u>Literaturverzeichnis</u>	93

I. EINLEITUNG

P. Royen und W. Deninger (1) fanden bei der Untersuchung des katalytischen Verhaltens der α -Phasen des Eisens mit Germanium, Zinn, Arsen und Antimon, daß die katalytische Aktivität mit steigender Konzentration der Zusatzkomponente bei der α -Phase Eisen-Germanium sowohl für die Cyclohexenhydrierung als auch für die Kohlenoxidspaltung durch ein Minimum geht, das in der Gegend von 4-7 Atom-% Germanium liegt. Die katalytische Aktivität des Mischkristalls mit 12 Atom-% Germanium, -diese Zusammensetzung entspricht etwa der Phasengrenze-, beträgt für die Cyclohexenhydrierung etwa 55%, für die Kohlenoxidspaltung etwa 80% der Aktivität des reinen Eisens. In Fortführung dieser Untersuchungen sollen im Rahmen dieser Arbeit das katalytische Verhalten der α -Phasen von Eisen-Germanium und Nickel-Germanium und der α - bzw. β -Phase von Kobalt-Germanium bei der Ameisensäuredehydrierung und Cyclohexenhydrierung geprüft werden, um festzustellen, ob für diese Testreaktionen und binäre Phasen ein ähnlicher Zusammenhang zwischen der katalytischen Aktivität und der steigenden Konzentration der Zusatzkomponente besteht, wie er bei der Eisen-Germanium-Mischkristallreihe für die Cyclohexenhydrierung und Kohlenoxidspaltung beobachtet wird. Außerdem soll untersucht werden, ob für die Mischkristallreihen ein Zusammenhang zwischen katalytischem Verhalten und spezifischer Oberfläche, sowie katalytischem Verhalten und Gitterverzerrungen besteht.

II. HERSTELLUNG DER MISCHKRYSTALLE

1. Allgemeine Betrachtungen

Die Zweistoffsysteme von Eisen-Germanium und Nickel-Germanium wurden von A. Rutte Witt und G. Masing (2) und das System Kobalt-Germanium von H. Pfisterer und K. Schubert (3) aufgeklärt. Sie bedienen sich dabei der Methode der thermischen Analyse und der Ätzenschliff- und Röntgenuntersuchungen. Die Systeme sind in den nachstehenden Abbildungen 1, 2 und 3 wiedergegeben.

Abbildung 1

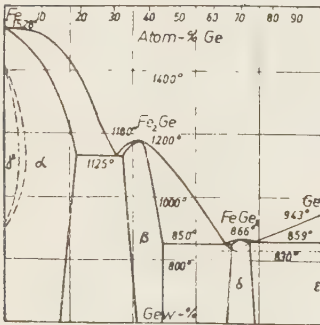


Abbildung 2

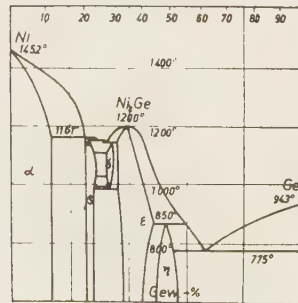
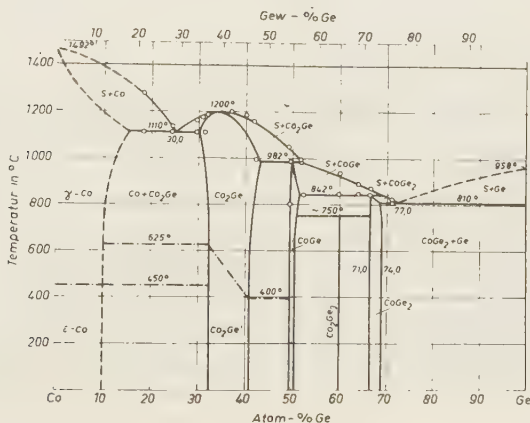


Abbildung 3



Sowohl A. Ruttewitt und G. Masing (l.c.) als auch H. Pfisterer und K. Schubert (l.c.) stellten ihre Mischkristalle durch Zusammenschmelzen der reinen Metalle her. Dieses war für die als Katalysator zu verwendenden Mischkristalle nicht möglich. Einmal haben die aus Schmelzen hergestellten Mischkristalle eine sehr kleine Oberfläche, was zu kleinen Umsätzen bei den katalytischen Untersuchungen führt, und zum anderen bekommt man durch Abkühlen von Schmelzen Mischkristalle, in denen die Konzentration der Legierungspartner sich von innen nach außen kontinuierlich ändert. Es bedarf sehr langer Temperzeiten, um eine vollständige Homogenisierung solcher Mischkristalle zu erreichen.

P. Royen und W. Deninger (1,4) stellten die als Katalysator verwendeten α -Phasen des Eisens mit Germanium, Arsen, Antimon und Zinn durch Reduktion der feinst ineinander verteilten Oxide und anschließendes Tempern her. Ein feinverteiltes Oxidgemisch bekommt man durch eine induzierte Fällung, wie sie beispielsweise bei der Herstellung der α -Phase des Eisens mit Germanium usw. möglich ist, da Eisenhydroxid mit Ammoniak quantitativ gefällt und dabei das gesamte Germaniumdioxid mitgerissen wird. P. Royen und H. Lommel (5) konnten beispielsweise zeigen, daß bei einer Probe, die auf 355,54 gr Eisennitrat 12,552 gr GeO_2 enthielt, nur etwa 0,2% GeO_2 beim Fällen und nachträglichem Auswaschen verloren gehen.

Für die Herstellung feinverteilter Oxidgemische von Nickeloxid mit Germaniumdioxid und Kobaltoxid mit Germaniumdioxid war eine induzierte Fällung mit Ammoniak nicht möglich, da sowohl Nickel als auch Kobalt mit Ammoniak lösliche Komplexe bilden. Eine Fällung mit Alkalilaugen empfiehlt sich nicht, da die Alkaliionen von den Hydroxiden sehr fest adsorbiert werden und durch Auswaschen nicht mehr quantitativ entfernt werden können. Zur Herstellung der innig vermischten Oxidgemische wurden Lösungen von Nickel- bzw. Kobaltnitrat mit den entsprechenden Mengen Germaniumdioxid unter kräftigem Rühren zur Trockene eingedampft und die Nitrate zu Oxiden zersetzt.

Bei der Reduktion der Oxidgemische und dem anschließenden Tempern der Mischkristalle muß darauf geachtet werden, daß einmal eine möglichst vollkommene Homogenisierung erreicht wird, und zum andern, daß die Oberflächen nicht zu klein werden. Es zeigte sich, daß vollständige Homogenisierung eintrat bei einer Reduktionstemperatur von 650°C und einer Temperzeit von 20 Stunden. Ein Kriterium hierfür ist, daß sich die Gitterkonstante nicht mehr ändert bei noch längerem Tempern. (Siehe Tabelle 4, Seite 17)

Für die verwendeten Mischkristalle von Eisen, Nickel und Kobalt mit Germanium wurden die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von den zugemischten Atomprozenten Germanium röntgenographisch bestimmt.

2. Darstellung der Mischoxide

Als Ausgangsstoffe wurden verwendet:

$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.A. (Merck, Darmstadt)

$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.A. (Merck, Darmstadt)

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ p.A. (Merck, Darmstadt)

Der genaue Gehalt an Metall wurde titrimetrisch und gravimetrisch bestimmt.

NH_3 -Lösung (20%) p.A. (Merck, Darmstadt)

GeO_2 spektrographisch rein

(Das Germaniumdioxid wurde bei 600°C drei Stunden geglüht, der Glühverlust betrug etwa 1%).

Die Mischoxide für die Eisen-Germanium Mischkristalle wurden nach der von P. Royen und W. Deninger (l.c.) angegebenen Methode hergestellt. Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: die für ein halbes Mol Endprodukt eingewogene Menge Germaniumdioxid wurde in etwa vier Liter Wasser gelöst, und dann wurde die entsprechende Menge Eisennitrat hinzugefügt. Nach Lösen des Eisennitrats wurde unter kräftigem Rühren mit Ammoniak das Eisen als Eisenhydroxid langsam gefällt. Nachdem sich das gebildete Eisenhydroxid abgesetzt hatte, wurde die überstehende Lösung dekantiert. Auf diese Weise wurde der Niederschlag viermal gewaschen,

dann abgesaugt, bei 200°C getrocknet und anschließend drei Stunden bei 500°C geglüht. Vor der Reduktion wurde das Oxidgemisch in der Reibschale etwas zerstoßen.

Die Mengenverhältnisse sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1: Eingewogene Mengen der Ausgangssubstanzen für ein halbes Mol Mischkristall Eisen-Germanium.

Atom-% Ge	Einwage GeO_2 in gr	Einwage Fe- nitrat in gr
0	-	202,01
2	1,0460	197,97
3	1,5690	195,95
6	3,1380	189,89
8	4,1840	185,85
10	5,2300	181,81
12	6,2760	177,77

Die Oxidgemische von Nickel und Kobalt mit Germanium konnten aus den vorher angegebenen Gründen nicht durch induzierte Fällung dargestellt werden, deshalb wurde der schon erwähnte Weg über das Eindampfen und Zersetzen der Nitrats mit den entsprechenden Mengen Germaniumdioxid gewählt. Die Mengenverhältnisse sind in Tabelle 2 (Seite 11) zusammengestellt.

Im einzelnen wurde wie folgt verfahren: es wurden Nickelnitrat- und Kobaltnitratlösungen hergestellt. (Der Nickel- bzw. Kobaltgehalt der Lösungen wurde sowohl titrimetrisch, mit Komplexon III, als auch gravimetrisch genau bestimmt.) Von diesen Lösungen wurden 200 ml abpipetiert und die entsprechenden Mengen Germaniumdioxid hinzugefügt und unter kräftigem Rühren mittels eines Magnetrührers zur Trockene eingedampft. Die Nitrats wurden bei etwa 350°C zu Oxiden zersetzt und anschließend zehn Minuten in der Achatreib-

schale verrieben, dann wurden sie drei Stunden bei 500°C geglüht und nochmals zehn Minuten verrieben. Die Oxidgemische wurden mit Wasser angeteigt, auf einer Glasplatte mit einem Spatel zu Pillen von 0,3 - 0,4 cm geformt, bei 120°C getrocknet und nochmals zwei Stunden bei 500°C geglüht. Das Nickeloxid lag dann nach Ausweis der Röntgendiagramme als NiO, das Kobaltoxid als Co₃O₄ vor.

Tabelle 2: Mengenverhältnisse für die Herstellung der Nickel-Germanium und Kobalt-Germanium Mischkristalle.

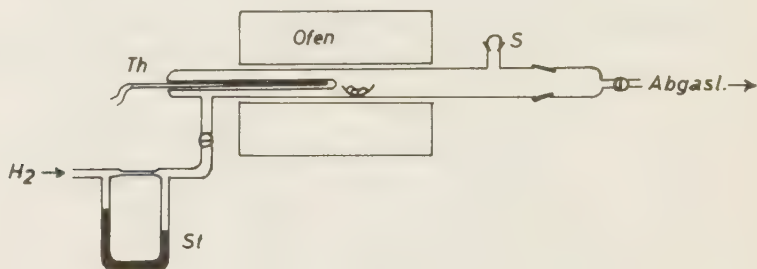
Atom-% Ge	Einwage GeO ₂ in gr	200 ml Ni(NO ₃) ₂ - Lösung enthalten an Ni in gr
2	0,8104	22,28
5	2,0899	22,28
8	3,4530	22,28
10	4,4121	22,28
12	5,4149	22,28

Atom-% Ge	Einwage GeO ₂ in gr	200 ml Co(NO ₃) ₂ - Lösung enthalten an Co in gr
2	0,8888	24,54
5	2,2922	24,54
8	3,7871	24,54
10	4,8391	24,54
12	5,9389	24,54

3. Reduktion der Oxidgemische

Die Oxidgemische werden mit Wasserstoff zu den Mischkristallen reduziert. In Abbildung 4 ist die Apparatur skizziert, in der, die für die röntgenographische Untersuchungen benutzten Proben reduziert wurden.

Abbildung 4



Die Apparatur bestand im wesentlichen aus einem durch einen Widerstandsofen beheizbarem Quarzrohr, in das die mit den Mischoxiden gefüllten Quarzschiffchen eingebracht wurden. Die Ofentemperatur wurde mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement (Th) gemessen, und mit Hilfe eines Reglers auf konstanter Temperatur gehalten. Die Reduktionstemperatur betrug $(650 \pm 5)^{\circ}\text{C}$. Der zur Reduktion verwendete Elektrolytwasserstoff wurde in einer auf Seite 37 beschriebenen Apparatur von letzten Spuren der Verunreinigungen ($\text{O}_2, \text{H}_2\text{O}$) befreit. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs betrug während der Reduktion etwa 30 Liter, und während des Temperns etwa 7 Liter pro Stunde. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde mit dem mit Wasserstoff geeichten Strömungsmesser (St) gemessen. Die gewählte Versuchsordnung gestattete es, die Proben im Wasserstoffstrom aus dem Ofen zu ziehen. Da die Mischkristalle mit höheren Germaniumgehalten zum Teil pyrophor waren, mußten diese noch in der Apparatur mit Kristallbenzol entpyrophorisiert

werden. Dazu wurden die Proben bis zum Schliffstopfen (S) gezogen und nach Entfernen des Schliffstopfen (S) durch die Öffnung mit Benzol befeuchtet. Nun konnten die Proben ohne weiteres an die Luft gebracht werden.

Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die erhaltenen Mischkristalle in einer Pillenpresse unter einem Druck von etwa zehn Tonnen zu rechteckigen Presskörpern von der Grösse 1cm x 1,5cm verpreßt. Da durch das Pressen in den Preßkörpern starke Gitterstörungen erzeugt werden, müssen diese anschließend noch einmal fünf Stunden bei 650°C im Wasserstoffstrom getempert werden. Mit Rückstrahlaufnahmen läßt es sich feststellen, ob die Gitterstörungen ausgeheilt sind. Ergeben die Rückstrahlaufnahmen scharf begrenzte Interferenzflecke, so kann man annehmen, daß die durch das Pressen erzeugte Gitterstörungen vollkommen ausgeheilt sind (siehe P. Royen und W. Sterzel (6)). An den reinen Metallen wurde diese Methode als Kriterium dafür herangezogen, um zu zeigen, daß nach 5 stündigem Tempern bei 650°C alle Gitterstörungen ausgeheilt waren.

Von den Mischkristallen wurden einige Proben analysiert, um festzustellen, ob die Proben nach der Reduktion die gewünschte Zusammensetzung haben.

Die Proben wurden in Königswasser gelöst und durch mehrmaliges Abrauchen mit Salzsäure das Germanium als Germaniumtetrachlorid entfernt. Eisen (Nickel oder Kobalt) wurden mit Komplexon nach den bekannten Methoden titrimetrisch bestimmt. Die Differenz aus Eisen (Nickel oder Kobalt) und der Einwage ergab den Germaniumgehalt.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 auf nachfolgender Seite zusammengefaßt.

Tabelle 3:

Me	Me : Ge in Atom-%	
	Sollwert	Analyse
Fe	97 : 3	97 : 2,9
	92 : 8	92 : 8,1
Ni	98 : 2	98 : 2,2
	90 : 10	90 : 9,9
Co	98 : 2	98 : 2,1
	90 : 10	90 : 10, 1

4. Strukturen der Mischkristalle

Die durch Reduktion erhaltenen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt und ihre Mischkristalle mit Germanium haben bis zur Phasengrenze, wie die Röntgenaufnahmen zeigen, kubische Struktur und zwar:

das α -Eisen und die α -Mischkristalle mit Germanium kristallisieren im A2 - Typ, (krz),
das α -Nickel und die α -Mischkristalle, sowie das β -Kobalt und die β -Mischkristalle mit Germanium im A1-Typ, (kfz).

Für Kobalt und die Mischkristalle mit Germanium ist nicht ohne weiteres zu erwarten, daß sich das kubischflächenzentrierte Gitter ausbildet, denn bei Zimmertemperatur ist das hexagonale α -Kobalt beständig. Nach I.B. Hess und C.S. Barrett (7) liegt die Umwandlungstemperatur von α -Co in β -Co für reines Kobalt bei 417°C. (Über die Problematik der Abhängigkeit der Umwandlungstemperatur von Verunreinigungen usw. siehe vor allem Gmelin, Handbuch der anorganischen Chemie, Kobalt Teil A (8)).

G. Rienäcker und S. Unger (9) und H. Nowotny und R. Juza (10) fanden aber, daß bei dem durch Reduktion mit Wasser-

stoff aus Kobaltoxid hergestelltem Kobalt auch bei tieferen Temperaturen die kubischflächenzentrierte Modifikation stabilisiert wird. H. Nowotny und R. Juza (10) führen diese Stabilisation auf Spuren von Oxid zurück, während G. Rienäcker und S. Unger (l.c.) und H. Remy (11) annehmen, daß die kubischflächenzentrierte Modifikation durch Wasserstoffaufnahme stabilisiert wird.

Die Röntgendiagramme des aus Kobaltoxid durch Reduktion mit Wasserstoff hergestellten Kobalts zeigten keine oder höchstens sehr, sehr schwache Linien, die der hexagonalen Modifikation zugeordnet werden konnten. Erst ein Tempern von etwa 20 Stunden in der Nähe des Umwandlungspunktes bei etwa 400°C ergaben Röntgendiagramme von gleichstarken Linien der kubischflächenzentrierten und hexagonalen Modifikation. Niemals aber gelang es im Umwandlungsgebiet die reine hexagonale Modifikation im Wasserstoffstrom zu erhalten. H. Nowotny und R. Juza (l.c.) haben festgestellt, daß beim Kobalt eine Wechselstruktur mit je nach Vorgeschichte sich ändernden Anteilen von hexagonalen und kubischdichtesten Kugelpackungen vorliegen. Die Ausbildung solcher Wechselstrukturen wird energetisch begünstigt.

III. RÖNTGENOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN DER MISCHKRISTALLE

1. Bestimmung der Gitterkonstanten

a) Allgemeine Betrachtungen:

Im Falle kubischer Strukturen lautet die Braggsche - Gleichung:

$$a_0 = \frac{\lambda \cdot \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \cdot \sin \vartheta} \quad (1)$$

wobei : λ = Wellenlänge der verwendeten Röntgenstrahlung

a_0 = Gitterkonstante

h, k, l = Indices der Netzebenen

ϑ = Reflexionswinkel der Netzebene (h, k, l)

b) Beschreibung der Röntgenapparatur

Für die Bestimmung der Gitterkonstanten stand eine Kristalloflex II Feinstruktur-Röntgenapparatur, die auf Kristalloflex IV umgebaut war, der Siemens-Reiniger-Werke zur Verfügung.

Die Betriebsspannung für die Kobalt-Olröhre war für alle Messungen 35 KV und 10 mA, die Zählrohrspannung betrug 945 V. Die Goniometergeschwindigkeit war $1/8^\circ$ pro Minute, die Zählrohrblende war 0,2 mm, die Divergenzblende war so weit offen, daß das Präparat bei allen Winkellagen voll beleuchtet war (Bademethode). Die Papiergeschwindigkeit des elektronischen Schreibers war so gewählt, daß 1° ($2\sqrt{2}$) 10 cm war.

c) Durchführung der Messungen

Der zu vermessende Reflex wurde zweimal bei wachsenden und zweimal bei abnehmenden Winkeln mit der angegebenen Winkelgeschwindigkeit des Goniometers mit Hilfe des Schreibers aufgenommen und die Mitte der halben Höhe des Reflexes und damit der Winkel auf 1/10 mm genau ausgemessen. Zwischen den Messungen bei wachsenden und abnehmenden Winkeln ergaben sich Unterschiede, die dem toten Gang des Goniometers entsprachen. Durch Mittelwertbildung der beiden Wertegruppen wurde dieser eliminiert.

Obwohl das Goniometer nach der Umlegemethode sehr sorgfältig justiert worden war, war es doch notwendig ein Eichpräparat, dessen Gitterkonstante genau bekannt ist, - in diesem Fall ein Goldpräparat -, nach derselben Methode zu vermessen. Der Unterschied zwischen theoretischer und gefundener Winkellage des vermessenen Goldreflex war die Korrektur, die man den gefundenen Winkeln der vermessenen Reflexe anbringen mußte. Da die Reflexe der Mischkristalle mit geringer Konzentration an Germanium eine vollständige α_1, α_2 -Aufspaltung zeigten, und die mit höheren Konzentrationen nicht mehr vollständig aufgespalten waren, mußten diese Reflexe nach einer von W.A. Rachinger (12) angege-

benen Methode graphisch aufgespalten werden.

d) Wiedergabe der Meßergebnisse

Zur Bestimmung der Gitterkonstanten wurden folgende Reflexe benutzt:

Für Eisen und die Mischkristalle mit Germanium der Reflex (220) bei 2θ etwa 124° . Die Gitterkonstanten für den Reflex (310) bei 2θ etwa 161° wurden von P. Royen und W. Deninger (1) übernommen.

Für Nickel und die Mischkristallreihe mit Germanium die Reflexe (311) bei 2θ etwa 114° und (222) bei 2θ etwa 123° .

Für Kobalt und die Mischkristallreihe mit Germanium die Reflexe (311) bei 2θ etwa 114° und (222) bei 2θ etwa 123° .

Als Eichpräparat wurde der Goldreflex (400) bei $2\theta = 123,05^\circ$ benutzt.

In Tabelle 4 werden für je einen Eisen-Germanium-, Nickel-Germanium- und Kobalt-Germaniummischkristall die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Temperdauer im Wasserstoffstrom bei 650°C angegeben. (Die Reproduzierbarkeit der Messungen sind $\pm 0,0002 \text{ \AA}$.)

Tabelle 4:

Std.	90 Fe + 10 Ge in Atom-%	95 Ni + 5 Ge in Atom-%	92 Co + 8 Ge in Atom-%
5	2,8902	3,5348	3,5597
10	2,8811	3,5314	3,5559
15	2,8783	3,5302	3,5535
20	2,8769	3,5294	3,5524
25	2,8771	3,5292	3,5525

Die Werte für die Gitterkonstanten in Tabelle 4 zeigen, daß eine längere Temperzeit als 20 Stunden bei 650°C nicht not-

wendig ist, denn danach ändern sich die Gitterkonstanten nicht mehr wesentlich. Daraus kann man entnehmen, daß praktisch vollständige Homogenisierung erreicht ist.

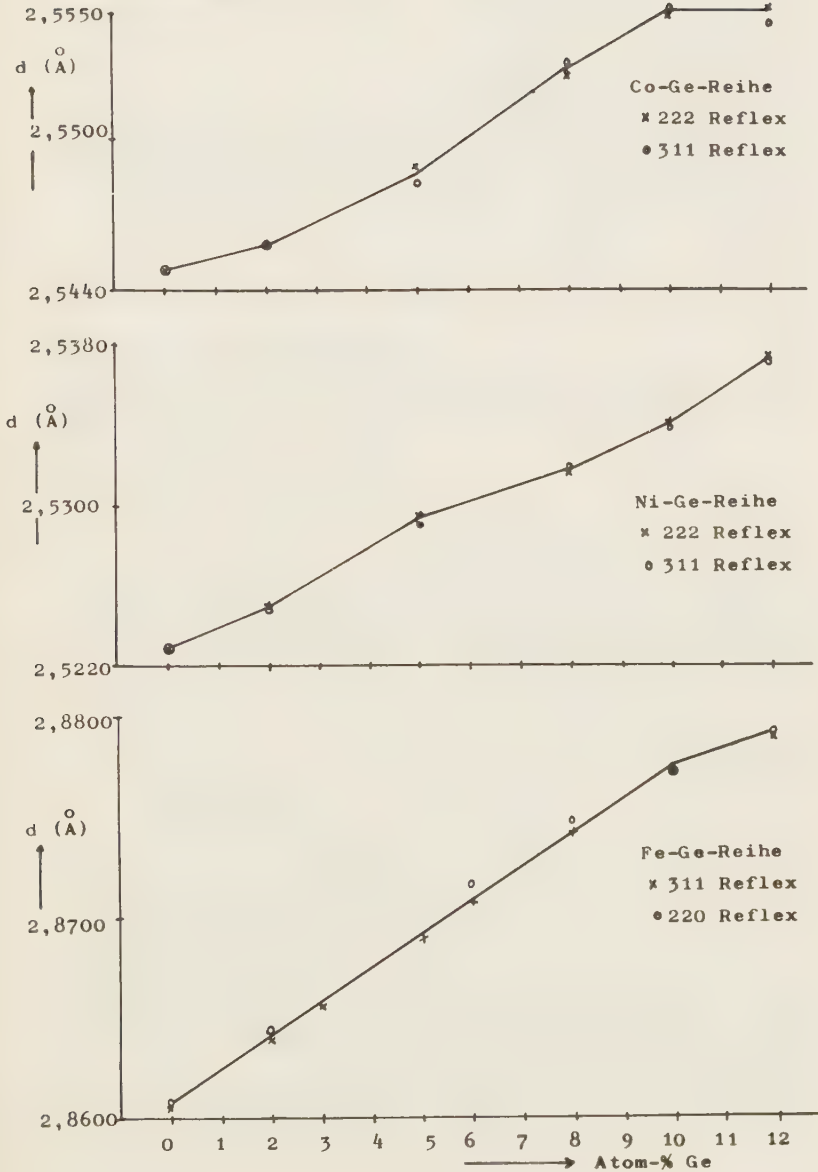
In Tabelle 5 sind die aus den korrigierten Winkeln sich ergebenden Gitterkonstanten für die vermessenen Reflexe der einzelnen Mischkristalle wiedergegeben. In Abbildung 5 sind die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Mischkristalle graphisch dargestellt.

Tabelle 5:

Me : Ge in Atom-%	Gitterkonstante		Gitterkonstante		Gitterkonstante	
	Fe-Ge Reihe		Ni-Ge Reihe		Co-Ge Reihe	
	Reflex (311)	Reflex (220)	Reflex (222)	Reflex (311)	Reflex (222)	Reflex (311)
Me(rein)	2,8605	2,8607	3,5230	3,5229	3,5448	3,5448
98 : 2	2,8638	2,8643	3,5251	3,5249	3,5458	3,5458
97 : 3	2,8654	-	-	-	-	-
95 : 5	2,8688	-	3,5295	3,5290	3,5489	3,5482
94 : 6	2,8707	2,8715	-	-	-	-
92 : 8	2,8747	2,8747	3,5317	3,5319	3,5525	3,5530
90 : 10	2,8770	2,8770	3,5341	3,5338	3,5549	3,5551
88 : 12	2,8789	2,8791	3,5374	3,5372	3,5552	3,5546

Die Ergebnisse zeigen, daß bei der Eisen-Germanium-Reihe und der Nickel-Germanium-Reihe eine Mischkristallbildung bis etwa 12 Atom-% Germanium, bei der Kobalt-Germanium-Reihe bis etwa 10 Atom-% Germanium vorliegt. Der Zusammenhang zwischen Gitterkonstanten und zulegiertem Germanium entspricht einigermaßen einer Vegard'schen Geraden.

Abbildung 5



2. Bestimmung der Teilchengröße und Gitterverzerrungen der Mischkristalle

a) Allgemeine Betrachtungen

Die Verbreiterung der Röntgenlinien eines Präparates hängen im wesentlichen von zwei Eigenschaften ab, nämlich von der Größe des kohärent streuenden Gitterbereiches, kurz Teilchengröße genannt, und der Verzerrung des Gitters.

Die Primärteilchengröße berechnet sich nach einer von Scherrer angegebenen Gleichung.

$$\overline{D} = \frac{K \cdot \lambda}{\beta_T \cdot \cos \vartheta} \quad (2)$$

λ = Wellenlänge der Röntgenstrahlung
 ϑ = Bragg'scher Beugungswinkel
 β_T = Integralbreite der Röntgenlinie
 $\overline{D}$ = mittlerer Durchmesser der Kristallite
 K = Konstante

(Bei Verwendung der Integralbreite, d.h. der Breite eines dem Reflex flächen- und höhengleichen Rechtecks, kann $K=1$ gesetzt werden. Zur Definition des so erhaltenen Mittelwertes der Teilchengröße siehe Klug und Alexander (13).)

Die Gitterverzerrungen werden nach einer von Stokes und Wilson angegebenen Methode ermittelt.

$$\eta = \beta_v \cdot \cotg \vartheta \quad (3)$$

η = Gitterverzerrungen
 β_v = Integralbreite der Röntgenlinie
 ϑ = Bragg'scher Beugungswinkel

Wenn beide reflexverbreiternde Einflüsse vorliegen, dann setzt sich die Gesamtbreite des Reflexes unter Zugrundelegung einer Gaußverteilung für Teilchengröße und Gitterverzerrung folgendermaßen zusammen:

$$\beta^2 = \beta_{\tau}^2 + \beta_{\nu}^2 \quad (4)$$

β = Gesamtintegralbreite des Reflexes
 β_{τ} = Integralbreite durch kohärente Gitterbereiche
 β_{ν} = Integralbreite durch Gitterverzerrungen

Setzt man die Ausdrücke für β_{τ} aus Gleichung (2) und β_{ν} aus Gleichung (3) in Gleichung (4) ein, dann erhält man:

$$\frac{\beta^2 \cos^2 \vartheta}{\lambda^2} = \frac{K^2}{D^2} + \frac{\eta^2 \sin^2 \vartheta}{\lambda^2} \quad (5)$$

Die beiden Einflüsse können auf Grund ihrer verschiedenen Winkelabhängigkeit getrennt werden. Man bestimmt die Reflexbreite für die Reflexe (h, k, l) . Für D und η erhält man dann:

$$\eta = \sqrt{\frac{\left(\frac{\beta^2 \cos^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(2h, 2k, 2l)} - \left(\frac{\beta^2 \cos^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(h, k, l)}}{\left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(2h, 2k, 2l)} - \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(h, k, l)}}} \quad (6)$$

$$D = \sqrt{\frac{1}{\left(\frac{\beta^2 \cos^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(h, k, l)} - \left(\frac{\sin^2 \vartheta}{\lambda^2}\right)_{(h, k, l)}}} \quad (7)$$

Die Integralbreite des Reflexes B_0 erhält man aus den Meßergebnissen nach:

$$B_0 = \frac{V \cdot \left[Z_g - \frac{t}{2} \left(\frac{Z_1}{t_1} + \frac{Z_2}{t_2} \right) \right]}{\frac{Z_{\max}}{t_{\max}} - \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{Z_1}{t_1} + \frac{Z_2}{t_2} \right)} \quad (8)$$

wobei:

- B_o = gemessene Integralbreite in Grad
- V = Zählrohrgeschwindigkeit in Grad pro Minute
- Z_g = Gesamtimpulszahl in der Zeit t gezählt (min^{-1})
- Z_{max} = Impulszahl des Maximums in der Zeit t_{max} gezählt (min^{-1})
- Z_1 = Untergrund vor dem Reflex in der Zeit t_1 gezählt (min^{-1})
- Z_2 = Untergrund nach dem Reflex in der Zeit t_2 gezählt (min^{-1})

Die gemessene Reflexbreite B_o ist wegen des Dublettcharakters der verwendeten Kobalt - $K\alpha$ - Strahlung und der apparativen Verbreiterung zu korrigieren. Die Dublettverbreiterung wird nach einer Methode von J o n e s korrigiert. Die Korrektur der apparativen Verbreiterung erfolgt nach dem Verfahren von S c h o e n i n g, N i e k e r k und H a u l unter Verwendung eines Eichpräparates. (Näheres über das verwendete Verfahren zur Bestimmung der mittleren Teilchengröße und Gitterverzerrungen siehe bei P. Royen und H. Romeis (14) und P. Royen und w. Tolksdorf (15). Siehe auch dort die näheren Literaturangaben.)

Die verwendeten Eichpräparate wurden mit Hilfe von Rückstrahlaufnahmen geprüft, ob sie als solche geeignet waren.

b) Ausführung der Messungen

Die zur Messung verwendete Röntgenapparatur war dieselbe, wie sie bei der Bestimmung der Gitterkonstanten benutzt wurde. Auch die Betriebsdaten waren die gleichen, nur war die Zählrohrblende jetzt auf 0,1mm eingestellt.

Bei einer Zählrohrgeschwindigkeit von $1/8^\circ$ pro Minute wurde mit dem Impulszählwerk die Integralintensität der Reflexe (110) und (220) bei der Eisenmischkristallreihe und der Reflexe (111) und (222) bei der Nickelmischkristallreihe gemessen. Die Maximalintensität wurde in Impulsen pro 4 Minuten gemessen, das Maximum wurde durch schritt-

weises Auszählen bei verschiedenen Winkeln bestimmt. Der Untergrund wurde in ausreichender Entfernung vom Maximum - etwa $1,5^\circ$ - auf beiden Seiten in Impulsen pro 10 Minuten gemessen. Aus den Meßdaten wurde dann nach Formel (8) die gemessene Breite B_0 berechnet. Aus der gemessenen Breite B_0 wurde nach den angegebenen Verfahren die korrigierte Breite B ausgerechnet. Durch Einsetzen der Werte für B, λ und $\mathcal{V}$ erhält man nach Formel (6) und (7) die Werte für η und $\bar{D}$.

Für die Kobaltmischkristallreihe wurden $\bar{D}$ und η nicht bestimmt, da damit zu rechnen war, daß ein geringer Teil in der hexagonalen Modifikation vorlag und dadurch die Werte für $\bar{D}$ und η sicher sehr verfälscht werden.

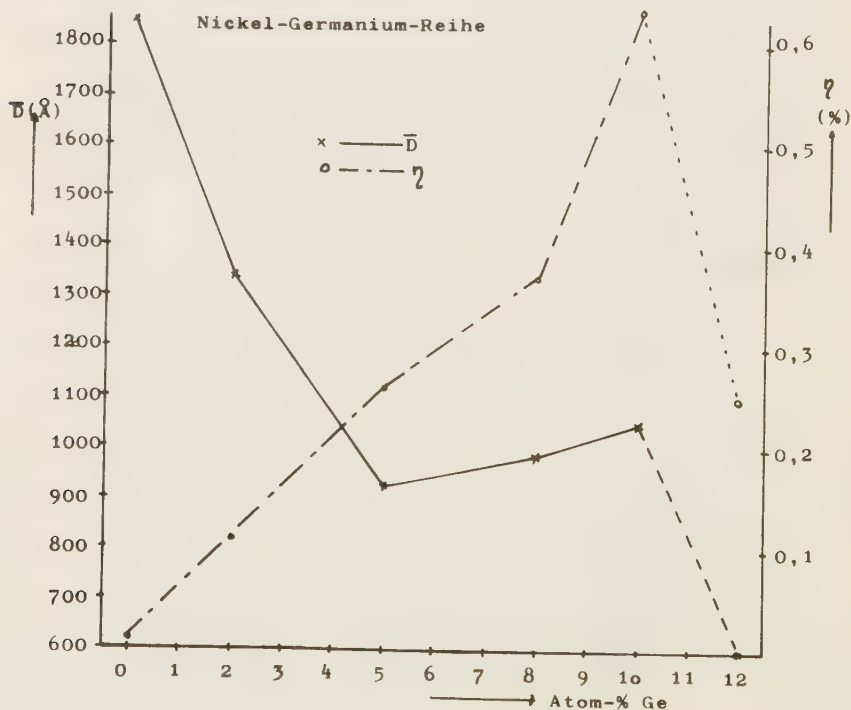
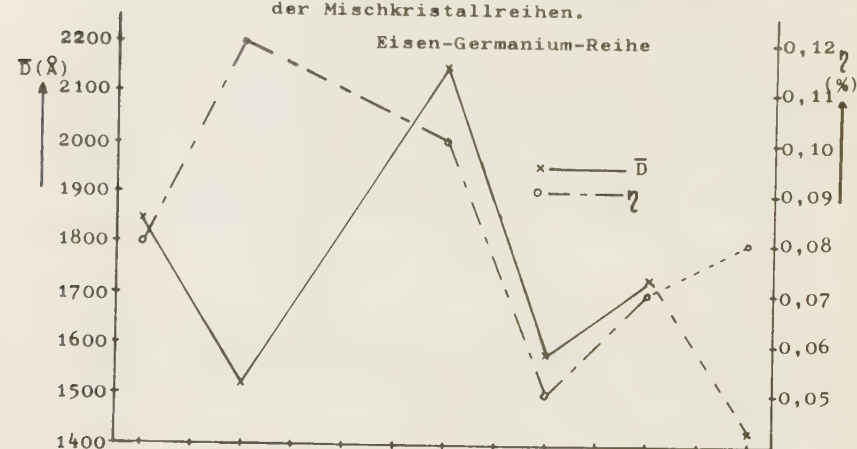
C) Wiedergabe der Meßergebnisse

In Tabelle 6 sind die erhaltenen Werte für $\bar{D}$ und η wiedergegeben, die in Abbildung 6 dargestellt sind. (Bei den untersuchten Mischkristallreihen dürften die Fehler für $\bar{D}$ und η jeweils in einer der Reihen von ähnlicher Größe sein. In diesem Sinne sind die angegebenen Meßwerte der Tabelle 6 zu bewerten.)

Tabelle 6:

Me : Ge in Atom-%	Fe-Ge-Reihe		Ni-Ge-Reihe	
	$\bar{D}$ in Å	η in %	$\bar{D}$ in Å	η in %
Me(rein)	1844	0,08	1860	0,01
98 : 2	1521	0,12	1340	0,11
95 : 5	-	-	923	0,26
94 : 6	2151	0,10	-	-
92 : 8	1583	0,05	987	0,37
90 : 10	1732	0,07	1052	0,61
88 : 12	(1423)	(0,08)	(600)	(0,25)

Abbildung 6 : Teilchengröße und Gitterverzerrungen
der Mischkristallreihen.



Wie die graphische Darstellung der Werte für $\bar{D}$ und η in Abbildung 6 zeigt, ist unter Berücksichtigung der Fehlergrenzen für die Eisen-Germanium-Mischkristallreihe kein eindeutiger Zusammenhang zwischen der Änderung von Teilchengröße und Gitterverzerrung mit dem zulegierten Germanium zu finden. Es scheint vielmehr so zu sein, daß die Mischkristalle mit verschiedenen Germaniumgehalten sowohl ähnlich große Teilchen als auch gleiche Gitterverzerrungen haben. Bei der Nickel-Germanium-Mischkristallreihe dagegen zeigt sich jedoch ein solcher Zusammenhang. Die Teilchengröße nimmt von 1860 Å für reines Nickel auf etwa 950 Å für den Mischkristall mit 5 Atom-% Germanium ab, bleibt dann aber für höhere Germaniumgehalte nahezu konstant. Das Präparat mit 12 Atom-% Ge fällt aus der Reihe. Es muß aber hier beachtet werden, daß es sehr nahe an der Phasengrenze liegt und eine Zweiphasigkeit nicht ausgeschlossen werden kann. Die Gitterverzerrungen nehmen von 0,01% für reines Nickel nahezu linear zu bis 0,61% für den Mischkristall mit 10 Atom-% Ge. Für den Mischkristall mit 12 Atom-% Ge gilt auch hier das vorher gesagte.

(Wodurch dieses verschiedene Verhalten bedingt ist, kann nicht ohne weiteres geklärt werden. Es könnte sein, daß die Ursache hierfür in den verschiedenen Kristallstrukturen von Eisen und Nickel liegt. Eisen kristallisiert im kubischraumzentrierten Gitter, Nickel im kubischflächenzentrierten Gitter. Dabei ist zu beachten, daß die Packung im kubischflächenzentrierten Gitter dichter ist als im kubischraumzentrierten.)

IV. OBERFLÄCHENMESSUNG DER MISCHKRISTALLE

Die Oberflächen wurden durch Kryptonadsorptionsmessungen nach der Methode von S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller (17) bestimmt. Die Apparatur entsprach im wesentlichen den Angaben von G. Haase und P. Knoll (16). (Die Apparatur war für Oberflächen dieser Größenordnung speziell konstruiert und arbeitete im Druckgebiet von 0,02 - 1,5 torr.)

In Tabelle 7 sind die B.E.T.-Oberflächen für die drei Mischkristallreihen zusammengestellt. Der Fehler der Bestimmung beträgt etwa 10%.

Tabelle 7:

Me : Ge in Atom-%	Fe-Ge-Reihe spez. Oberfl. in qm pro gr	Ni-Ge-Reihe spez. Oberfl. in qm pro gr	Co-Ge-Reihe spez. Oberfl. in qm pro gr
Me (rein)	0,15	0,08	0,12
98 : 2	0,20	0,08	0,20
97 : 3	0,20	- ⁺)	- ⁺)
95 : 5	- ⁺)	0,12	0,24
94 : 6	0,18	- ⁺)	- ⁺)
92 : 8	0,17	0,12	0,30
90 : 10	0,35	0,16	0,27
88 : 12	0,13	0,20	0,26

⁺) bedeutet, diese Präparate wurden nicht gemessen.

Die Mischkristallreihen von Nickel-Germanium und Kobalt-Germanium zeigen eine Zunahme der B.E.T.- Oberfläche bis zur Phasengrenze, während das bei der Eisen-Germanium-Mischkristallreihe nicht der Fall ist. Die B.E.T.- Oberflächen sind bei den Mischkristallen der Eisen-Germanium-Reihe nahezu gleich groß und mehr oder weniger unabhängig von den verschiedenen Germaniumgehalten. Es zeigt sich bei der Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium-Mischkristallreihe eine gewisse Parallelität mit den Ergebnissen der Teilchengröße- und Gitterverzerrungsbestimmung.

V. ELEKTRISCHE LEITFAHIGKEITSMESSUNGEN AN DEN MISCHKRISTALLEN

Von P. Royen und H. Lommel (5) wurde für die α -Phase Eisen-Germanium die elektrische Leitfähigkeit bestimmt. Dabei zeigte sich, daß die Leitfähigkeit der Mischkristalle mit

steigendem Zusatzmetall bis zur Phasengrenze hin ständig abnimmt, analog dem von G. Grube (18) an kompakten Mischkristallen gefundenen Kurvenverlauf. Bei Phasenänderung tritt eine sprunghafte Änderung des Verlaufs der Leitfähigkeitsänderung ein.

Die in Tabelle 8 angegebenen Leitfähigkeitswerte für die α -Phase Eisen-Germanium sind von P. Royen und H. Lommel (l.c.) übernommen.

(Für die α -Phase Nickel-Germanium und die α - bzw. β -Phase Kobalt-Germanium wurden die Leitfähigkeitsmessungen nicht durchgeführt, da hier keine grundsätzliche Änderungen der Verhältnisse zu erwarten sind.)

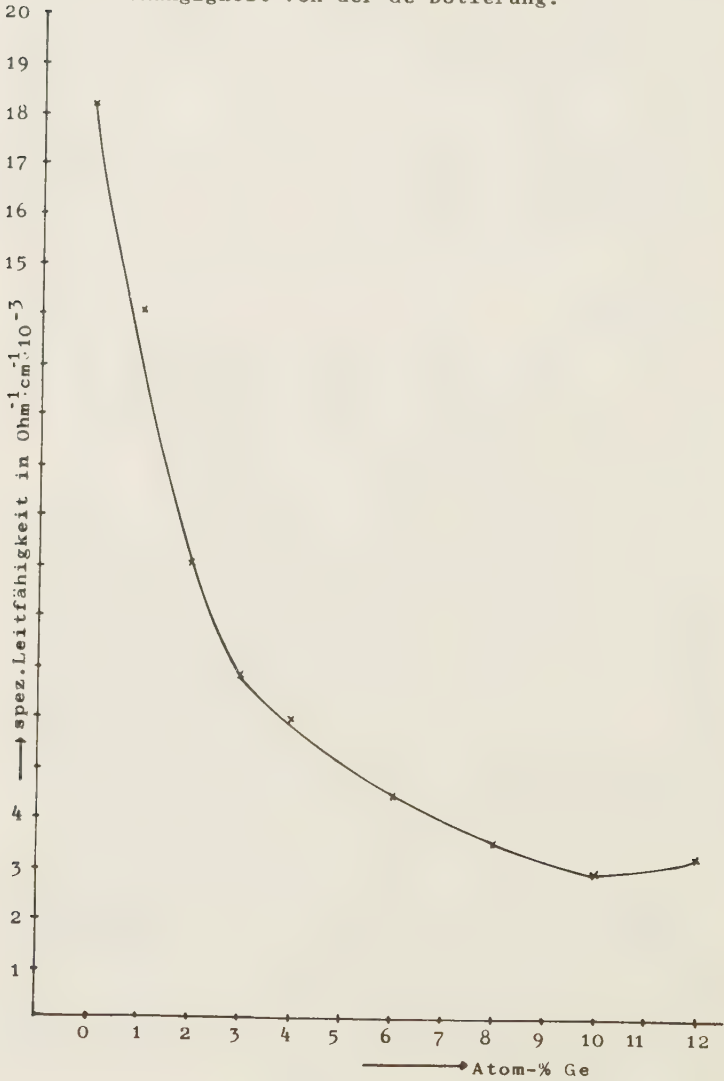
Tabelle 8:

Fe : Ge in Atom-%	spez. Leitfähigkeit in $\text{Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot 10^{-3}$
Fe (rein)	$14,1 \pm 0,6$
99 : 1	$14,1 \pm 0,6$
98 : 2	$9,1 \pm 0,3$
97 : 3	$6,9 \pm 0,3$
96 : 4	$6,0 \pm 0,2$
94 : 6	$4,5 \pm 0,1$
92 : 8	$3,6 \pm 0,1$
90 : 10	$3,0 \pm 0,1$
88 : 12	$3,3 \pm 0,1$

Die in Tabelle 8 angegebenen Werte sind in Abbildung 7 graphisch dargestellt.

Abbildung 7

Elektrische Leitfähigkeit der α - Phase Eisen-Germanium
in Abhängigkeit von der Ge-Dotierung.

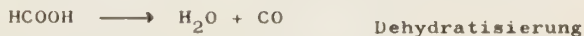


VI. AMEISENSÄUREZERFALL

1. Allgemeine Betrachtungen

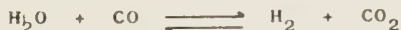
Die heterogene Katalyse kennt nur wenig Reaktionen, die an so vielen verschiedenartigen Metallen und Metalloxiden untersucht worden sind, wie den Zerfall der Ameisensäure. Eine Literaturübersicht bis 1952 geben G. M. Schwab, H. Noller und J. Bloch (19). Grundlegende Fragen der Katalyse, insbesondere der "elektronische Faktor" und das "Kompensationsgesetz" für Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor, verdanken ihre Formulierung weitgehend den Beobachtungen am Ameisensäurezerfall.

Der Zerfall der Ameisensäure verläuft im wesentlichen nach folgenden Reaktionen:



Die Dehydrierung der Ameisensäure wird vorwiegend an Metallen gefunden, während die Dehydratisierung vorwiegend an Metalloxiden auftritt.

Bei dem Ameisensäurezerfall an Nickelkatalysatoren nach der statischen Methode beträgt das Verhältnis $\text{CO} : \text{CO}_2$ etwa 1 : 10, wie J. Fahrenfort, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachtler (20) durch eingehende Untersuchungen nachweisen konnten. Sie stellten fest, daß dieses Verhältnis wesentlich über dem Verhältnis liegt, wie es durch das Wassergas-gleichgewicht



in dem vermessenen Temperaturgebiet gegeben ist. Es muß also angenommen werden, daß der höhere CO - Gehalt durch das gleichzeitige Ablaufen der Dehydratisierungsreaktion verursacht wird, und eine sekundäre Konvertierung nicht

eintritt. Auch für andere Metallkatalysatoren, an denen der Ameisensäurezerfall studiert wurde, wird in der Literatur ein $\text{CO} : \text{CO}_2$ Verhältnis von etwa 1 : 10 angegeben. Aber für die katalytische Untersuchung des Ameisensäurezerfalls an Metallen ist die Dehydratisierung von untergeordneter Bedeutung und als eine unbedeutende Nebenreaktion zu betrachten.

Die katalytische Dehydrierung der Ameisensäure verläuft an den Metallen immer nach nullter Ordnung und zwar sowohl bei einem Ameisensäuredampfdruck von 760 mm Hg als auch von 1 mm Hg, wie von vielen Bearbeitern angegeben wird.

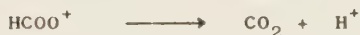
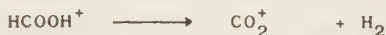
Dieses und die Tatsache, daß die Reaktion schon bei relativ tiefen Temperaturen katalysiert wird, -es ist schon bei $125-130^\circ\text{C}$ der Ameisensäuredampfzerfall gemessen worden,- machen die Dehydrierung der Ameisensäure zu einer hervorragend geeigneten Testreaktion, um die Abhängigkeit der wahren Aktivierungsenergie einer katalytischen Reaktion von der Zusammensetzung und den physikalischen Eigenschaften der Katalysatoren zu untersuchen. G. Rienäcker und Mitarbeiter (21) und G. M. Schwab und Mitarbeiter (l.c.) haben dieser Aufgabe eine große Anzahl von Arbeiten gewidmet.

An Nickelfilmen fanden G. Rienäcker und N. Hansen (22), daß der Zerfall der Ameisensäure ab 60 bis 90 % Umsatz gehemmt wird. Aus dem linearen Anstieg am Anfang des Zerfalls und der Abhängigkeit der Halbwertszeit vom dem Anfangsdruck des vorgegebenen Ameisensäuredampfes folgt, daß es sich um einen Zerfall nullter Ordnung handelt, der nur durch den als Reaktionsprodukt entstehenden Wasserstoff gehemmt wird. Auch J. Fahrenfort, L. L. van Reijen und W. M. H. Sachtler (l.c.) fanden an einem auf SiO_2 dispergierten Nickel eine "gehemmte nullte Ordnung". Eigene Versuche zeigten für den Ameisensäuredampfzerfall an Nickel und Kobalt und deren Mischkristallen mit Germanium auch eine "gehemmte nullte Ordnung", für Eisen und die Mischkristalle mit Germanium wurde die normale nullte Ordnung gefunden. (Siehe hierzu Tabelle 11 - 13, Abb. 10 - 12.)

2. Kinetik des Ameisensäurezerfalls

Auf Grund der Abhängigkeit der Aktivierungsenergie des Zerfalls des Ameisensäuredampfes an Hume - Rothery - Legierungen von der Auffüllung der Brillouinonen mit Elektronen nimmt G. M. Schwab (23) an, daß bei der Aktivierung des Ameisensäurezerfalls am metallischen Kontakten Elektronen zum Katalysator übergehen, so daß eine "kovalente Bindung Katalysator - Substrat zustande kommt". "Die beiden Wasserstoffatome können sich nach eingetretenem Zerfall eventuell auf Zwischengitterplätzen in der Oberflächenschicht befinden".

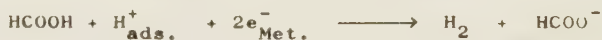
D. A. Dowden und P. W. Reynolds (24) formulierten, auf Grund der von Schwab angenommenen primären Elektronenabspaltung, folgende Mechanismen:



An unbelegten N i c k e l f i l m e n bei 293°K geben R. Suhrmann und G. Wedler (25) einen Zerfall der Ameisensäure in CO und H₂O an, wie sie aus Widerstandsmessungen während des Zerfalls schließen können. Völlig unbelegte Nickelfilme zeigen bei Chemisorption von Ameisensäure bei 90°K und 273°K eine Widerstandsabnahme, die auf einer Elektronenabgabe an den Katalysator beruht. Auf diesen ersten schnellen Schritt folgt bei 293°K ein zweiter langsamer, der Zerfall der chemisorbierten Ameisensäure. Dieser zweite Schritt ist durch eine Widerstandszunahme durch das entstandene CO gekennzeichnet. Auf Grund dieser

Ergebnisse kommen Suhrmann und Wedler zu folgendem Zerfallsmechanismus: "Durch den Zug der Elektronen zum Metall hin werden die Bindungen vom Kohlenstoff zum Wasserstoff und zur Hydroxylgruppe hin gelockert. Bei einer genügend grossen thermischen Energie - schon bei 293°K - kann an diesen Bindungen der Zerfall der chemisorbierten Ameisensäuremoleküle in CO und H_2O eintreten, die teilweise adsorbiert bleiben. Bei Temperaturerhöhung kann die Aktivierungsenergie zur Einstellung des Wassergasgleichgewichtes aufgebracht werden, das ja bei nicht zu hohen Temperaturen ganz auf der Seite von CO_2 und H_2 liegt, also jenen Zerfallsprodukten die in Gegenwart metallischer Katalysatoren bei höheren Temperaturen gefunden werden. Suhrmann und Wedler räumen aber ein, daß der Ameisensäurezerfall an wasserstoffvorbelegten Nickelfilmen und bei höheren Temperaturen anders sein kann.

G. Rienäcker und N. Hansen (26) fanden an wasserstoffvorbelegten Nickelfilmen bei 473°K bei Ameisensäuredampfeinwirkung im Vakuum eine Widerstandszunahme, die auf eine Beanspruchung der Elektronen des Katalysators schließen läßt. Sie schlagen auf Grund dieser Ergebnisse einen Reaktionsmechanismus vor, bei dem zuerst eine Formiationsbildung auf der Oberfläche des Katalysators angenommen wird, die dann im zweiten Schritt zerfallen.



Durch Infrarotspektroskopie während des katalytischen Zerfalls der Ameisensäure an Nickel konnten Fahrenfort, Reijen und Sachtler (l.c.), die von Rienäcker und Hansen (l.c.) angenommene primäre Bildung des Formiations nachweisen und so deren Theorie stützen.

3. Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten

Für die Geschwindigkeitskonstante k gilt im Falle nullter Ordnung:

$$-\frac{dx}{dt} = k \quad (9) \quad \begin{array}{l} \frac{dx}{dt} = \text{Reaktionsgeschwindigkeit} \\ k = \text{Geschwindigkeitskonstante} \end{array}$$

Durch Integration der Gleichung (9) erhält man:

$$\begin{array}{l} x_0 = \text{Konzentration zur Zeit } t=0 \\ \Delta x_t = (x_0 - x_t) = k \cdot t \quad (10) \quad \begin{array}{l} x_t = \text{Konzentration zur Zeit } t \\ \Delta x_t = (x_0 - x_t) = \text{Umsatz} \end{array} \end{array}$$

Beim Ameisensäurezerfall nach $\text{HCOOH} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ vermehrt sich die Molzahl. Aus einem Mol HCOOH wird je ein Mol CO_2 und H_2 . Wenn man den Zerfall in einem während der Reaktion konstant bleibenden Volumen in der Gasphase durchführt, ist die Druckzunahme ein Maß für den Umsatz. Der Enddruck p_e ist $2p_a$, wenn p_a der Anfangsdruck ist. Gleichung (10) kann, wie folgt, umgeformt werden:

$$\begin{array}{l} \Delta p_t = (p_t - p_a) : \text{Umsatz zur Zeit } t \\ \Delta p_t = (p_t - p_a) = k \cdot t \quad (11) \quad \begin{array}{l} p_a = \text{Druck zur Zeit } t=0 \\ p_t = \text{Druck zur Zeit } t \end{array} \end{array}$$

k wird experimentell folgendermaßen bestimmt: Man mißt die Druckzunahme p_t zu verschiedenen Zeiten t . Die graphische Darstellung der gemessenen Wertepaare ergibt eine Gerade, deren Steigung den Wert der Geschwindigkeitskonstante angibt. Für die "gehemmte nullte Ordnung" ergibt p_t gegen t aufgetragen keine Gerade, und die Geschwindigkeitskonstante kann nicht aus der Steigung ermittelt werden. Da aber für die "gehemmte nullte Ordnung", wie es für eine Reaktion nullter Ordnung generell gilt, daß die Halbwerts-

zeit proportional dem Anfangsdruck ist, kann man nach Gleichung (12) die Geschwindigkeitskonstante k berechnen, wenn man die Halbwertszeit bestimmen kann.

$$\Delta p_t = \frac{p_a}{2} = k \cdot \tau$$

$$k = \frac{p_a}{2\tau} \quad (12)$$

k = Geschwindigkeitskonstante
 p_a = Anfangsdruck
 τ = Halbwertszeit

Die Bestimmung der Halbwertszeit geschieht folgendermaßen: Es wird die Druckzunahme Δp_t in Abhängigkeit von der Zeit t bestimmt und graphisch dargestellt. Aus der graphischen Darstellung wird dann die zu $\Delta p_t = p_a/2$ gehörende Zeit t abgelesen.

Für die als Katalysatoren verwendeten Mischkristalle von Eisen, Nickel und Kobalt mit Germanium wurde geprüft, ob der Ameisensäurezerfall an ihnen nach nullter Ordnung verläuft. Es wurde für verschiedene Anfangsdrucke p_a die Halbwertszeit τ bestimmt und gefunden, daß eine Proportionalität zwischen p_a und τ vorliegt; d.h., daß der Ameisensäurezerfall an den Mischkristallen nach nullter Ordnung verläuft. In Tabelle 9 werden stellvertretend für alle einige Meßwerte angegeben.

4. Berechnung der Aktivierungsenergie

Für die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante gilt die Arrheniussche Beziehung

$$\log k = \log A - \frac{E}{2,303 \cdot RT} \quad (13)$$

k = Geschwindigkeitskonstante
 E = Aktivierungsenergie
 T = Temperatur in Grad Kelvin
 A = Häufigkeitsfaktor
 R = allgemeine Gaskonstante ($1,9865 \cdot \text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Tabelle 9:

	p_a in mm Hg	τ in min.	a) $p_1 : p_2 : p_3$ b) $\tau_1 : \tau_2 : \tau_3$
Fe (rein) $T_z = 260^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 40,5 3. 31,6	18,5 14,5 10,5	a) 1 : 0,76 : 0,59 b) 1 : 0,78 : 0,57
90 Fe + 10 Ge in Atom-% $T_z = 250^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 39,8 3. 29,7	15,6 11,4 8,8	a) 1 : 0,75 : 0,56 b) 1 : 0,73 : 0,56
Ni (rein) $T_z = 160^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 45,6 3. 32,3	13,0 10,8 8,1	a) 1 : 0,86 : 0,61 b) 1 : 0,83 : 0,62
92 Ni + 8 Ge in Atom-% $T_z = 140^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 43,2 3. 28,1	14,7 11,6 7,5	a) 1 : 0,81 : 0,53 b) 1 : 0,79 : 0,51
Co (rein) $T_z = 170^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 39,7 3. 31,4	13,6 10,4 8,1	a) 1 : 0,74 : 0,59 b) 1 : 0,76 : 0,60
95 Co + 5 Ge in Atom-% $T_z = 160^\circ\text{C}$	1. 53,3 2. 38,5 3. 26,9	19,6 14,2 9,7	a) 1 : 0,72 : 0,50 b) 1 : 0,72 : 0,49

T_z ist die Temperatur, bei der Ameisensäuredampfzerfall ausgeführt wurde.

Bei Anwendung von Gleichung (13) muß beachtet werden, daß die lineare Beziehung zwischen $\log k$ und $1/T$ jeweils nur für einen beschränkten Temperaturbereich gilt.

Da es sich beim Ameisensäuredampfzerfall um eine Reaktion nullter Ordnung handelt, sind die erhaltenen E - Werte die

wahren Aktivierungsenergien.

Die experimentelle Bestimmung von E wurde, wie folgt ausgeführt: Für verschiedene Temperaturen T in °K wurde nach Gleichung (12) die Geschwindigkeitskonstante k bestimmt. Durch Auftragen von log k gegen 1/T wurden Geraden erhalten, aus deren Steigung E nach der folgenden Gleichung bestimmt wurde.

$$E = \frac{2,303 R (\log k_2 - \log k_1)}{1/T_1 - 1/T_2} \quad (14)$$

Der Achsenabschnitt der Geraden mit der Ordinaten des Koordinatensystems ergab den Wert für den Häufigkeitsfaktor A.

Zwischen dem Häufigkeitsfaktor A und der Aktivierungsenergie E besteht nach F. H. Constable (27), G. M. Schwab (28), E. Cremer (29, 30), wie sich aus vielen Versuchsergebnissen ergab, folgender empirischer Zusammenhang

$$\log A = \frac{E}{a} + \text{const.} \quad (15)$$

Die Beziehung (15) besagt, daß eine niedrige Aktivierungsenergie E durch einen niedrigen Häufigkeitsfaktor A und ein hoher Wert für E durch einen großen Wert für A kompensiert wird. Das bedeutet aber, daß die Geschwindigkeitskonstante k nicht nur allein von der Aktivierungsenergie E bestimmt wird, sondern daß auch der Häufigkeitsfaktor A über den Kompensationseffekt - wie man die Beziehung (15) auch bezeichnet - einen merklichen Einfluß auf die Geschwindigkeitskonstante k hat.

5. Beschreibung der Apparatur

Die Apparatur, mit der der Ameisensäuredampfzerfall gemessen wurde, arbeitete nach der statischen Methode, und war ähnlich der Apparatur, wie sie von G. Rienäcker (31) benutzt wird. Die Reduktion der Mischoxide zu den Mischkristallen

und das anschließende Tempern wurden in derselben Apparatur durchgeführt.

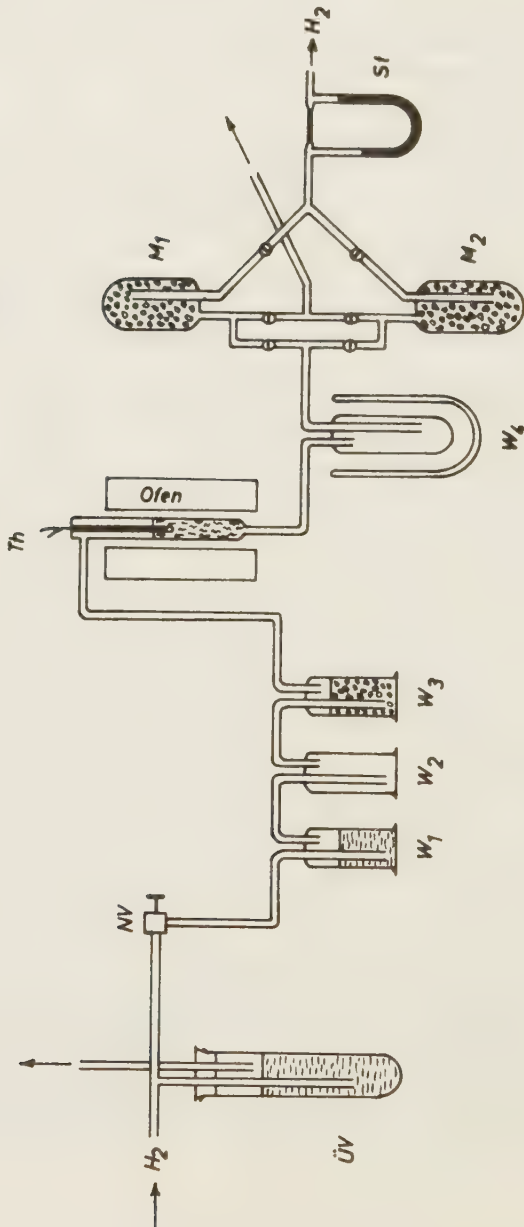
Die Apparatur setzt sich aus folgenden Teilen zusammen:

- a) Wasserstoffreinigungsanlage
- b) Hochvakuumanlage
- c) Meßapparatur

Zu a): In Abbildung (8) ist die Wasserstoffreinigungsanlage schematisch dargestellt. Der aus einer Stahlflasche entnommene Elektrolytwasserstoff wird zunächst über ein Überdruckventil (ÜV) und ein Nadelventil (NV) auf konstanten Druck und konstante Strömungsgeschwindigkeit gebracht und dann von den Verunreinigungen befreit. Zu diesem Zweck enthält Waschflasche (W_1) konz. Schwefelsäure, Waschflasche (W_2) ist als Sicherheitsflasche geschaltet, Waschflasche (W_3) ist mit Aktivkohle gefüllt, um etwa mitgerissene Schwefelsäure zu entfernen. Zur Entfernung der im Elektrolytwasserstoff enthaltenen Spuren Sauerstoff, wird der Wasserstoff dann durch ein auf 400°C beheiztes Rohr geleitet, das mit Palladiumasbest gefüllt ist. Das durch katalytische Verbrennung des Sauerstoffs entstandene Wasser wird in Waschflasche (W_4), die mit einem Gemisch von Methanol und Trockeneis gekühlt wird, ausgefroren. Zur Extremtrocknung des Wasserstoffes werden künstlich hergestellte Zeolithe, sogenannte Molekularsiebe, (Linde Air Produkts Company, Lieferfirma: Brenntag, Mühlheim/Ruhr), verwendet. Das verwendete Granulat Typ 4A befindet sich in den beiden parallel angeordneten Füllen (M_1) und (M_2). Während die eine Fülle zum Trocknen des Wasserstoffes benutzt wird, wird die andere Fülle bei 310°C im Vakuum regeneriert. Einzelheiten hierzu siehe bei P. Royen und G. Langhans (32). Der so getrocknete Wasserstoff, der sowohl zum Tempern der Mischkristalle als auch für die später beschriebene Cyclohexen-Hydrierung benutzt wird, enthält weniger als $0,0008 \text{ mgH}_2\text{O/l}$

Abbildung 8

Wasserstoffreinigungsanlage



$\hat{=}$ 0,0001 Vol% $\hat{=}$ 1 ppm. Mit dem Staudruckströmungsmesser (St), der mit Wasserstoff geeicht worden ist, wird die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs gemessen.

- Zu b): Die Hochvakuumanlage setzt sich aus einer Ölrotationspumpe, einem Vakuumreservoir und einer Quecksilberdiffusionspumpe zusammen.
- Zu c): In Abbildung 9 ist die Meßapparatschematisch dargestellt. Sie setzt sich aus dem Reaktionsraum, dem Meßraum und dem Vorratsraum zusammen. Der Reaktionsraum besteht aus dem Quarzrohr (Q) von 2,5 cm Durchmesser und 50 cm Länge, das mit einem Ofen beheizt wird. In das Quarzrohr ist ein Rohr (G) eingeschmolzen, in das ein geeichtes Eisen-Konstantan-Thermoelement (Th) führt. Die eine Lötstelle befindet sich in Höhe der Katalysatorprobe, während die andere Lötstelle mit Thermostatenwasser auf 18°C gehalten wird. Als Temperaturanzeigeeinstrument dient ein Galvanometer (Typ Hartmann und Braun). Die Temperaturregelung erfolgt mit dem gleichen Thermoelement, dessen Thermospannung mittels eines Umschalters auf einen Fallbügelregler (Typ Hartmann und Braun) gegeben wird. Mit der benutzten Temperaturregelung ist es möglich, die Ofentemperatur auf ($\pm$ 0,5-1%), bezogen auf die eingestellte Temperatur in °C, konstant zu halten. Um die temperaturkonstante Zone im Reaktionsrohr zu verbreitern, wird es mit einem Eisenrohr umgeben. Diese Zone im Ofen wird dann etwa 15 cm breit. Dort hinein werden die Quarzschiffchen mit den Katalysatoren gebracht. Um das Totraumvolumen im Reaktionsrohr möglichst klein zu halten, und dadurch die Empfindlichkeit zu vergrößern, werden zwei Verdrängungskörper aus Quarz in das Reaktionsrohr eingebracht. Über den Hahn (H_1) ist das Reaktionsrohr mit einem Wassersack (Wk), der das bei der Reduktion entstehende Reaktionswasser aufnimmt, und der Abgasleitung (Ag) verbunden.

Die Hähne (H_4) und (H_5) verbinden das Reaktionsrohr mit der Wasserstoffreinigungsanlage und Hahn (H_6) mit der Hochvakuumanlage. Der Hahn (H_3) verbindet den Reaktionsraum mit dem Quecksilber - Manometer (M) und Hahn (H_7) mit dem Ameisensäurevorratsgefäß.

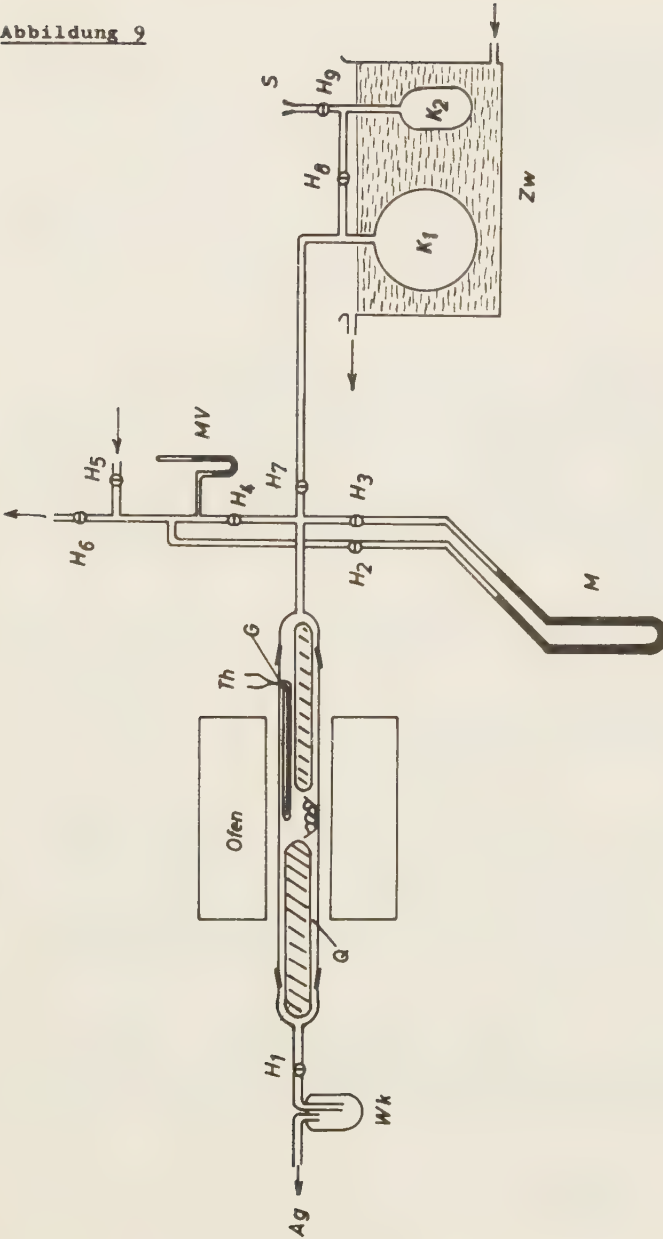
Die Druckmessung wird mit einem U - Rohr Quecksilber - Manometer (M) aus K.P.G. - Glasrohr durchgeführt, das im Ablesebereich im Verhältnis 1:4 geneigt ist, so daß eine Druckzunahme von 1 mm Hg zu einer Verschiebung des Quecksilbermeniskuses um 4 mm führt. Über die Hähne (H_2 , H_6 und H_3 , H_4 , H_6) sind beide Schenkel des Manometers mit der Hochvakuumanlage verbunden.

Der Vorratsraum für die Ameisensäure besteht aus einem etwa 10 Liter großen Kolben (K_1) und einem 500 ml fassenden Kolben (K_2), die über Hahn (H_8) verbunden sind. Beide Kolben befinden sich in einer etwa 20 Liter Wasser fassenden Zinkblechwanne (Zw) und werden mit Wasser aus einem Thermostaten (Bauart Haake NBS) auf $18,00 \pm 0,02^\circ\text{C}$ thermostatisiert. Im Kolben (K_2) befindet sich die wasserfreie Ameisensäure und der Kolben (K_1) dient als Vorratsbehälter für Ameisensäuredampf, der sich über den geöffneten Hahn (H_8) aus (K_2) bei 18°C in (K_1) einstellt. Damit soll erreicht werden, daß sich beim Öffnen von Hahn (H_7) im Reaktionsraum in verhältnismäßig kurzer Zeit der gewünschte, für alle Versuche konstante Ameisensäuredampfdruck einstellt. Über Hahn (H_9) wird die flüssige, wasserfreie Ameisensäure in den Kolben (K_2) gebracht.

Zur Druckmessung ist zwischen Hahn (H_4) und (H_6) ein Moser-Vakuoskop (MV) angebracht.

Die käufliche Ameisensäure p.a. (Firma Merck A.G.) war nicht ganz wasserfrei und mußte nach einem von G. Rienäcker (31) angegebenen Verfahren erst absolutiert werden. Unter Eiskühlung wird vorsichtig Phosphorpentoxid in die

Abbildung 9



Ameisensäure, die sich in einem kleinen Kolben befindet, eingetragen, wobei nur eine geringe Zersetzung der Ameisensäure eintritt. Das Kölbchen wird mittels eines Schliffes (S) an den Vorratskolben (K_2) der Apparatur angesetzt und evakuiert. Der Kolben (K_2) wird nach kurz dauerndem Abpumpen mit Methanol-Trockeneis auf -79°C gekühlt und bei laufender Pumpe destilliert dann langsam die wasserfreie Ameisensäure in den Vorratskolben (K_2), in dem sie monatelang haltbar ist.

6. Berücksichtigung der Assoziation der Ameisensäure

Unter den Versuchsbedingungen bei 18°C ist zu beachten, daß die Ameisensäure zum Teil zu Dimeren assoziiert ist. Zur Umrechnung auf Monomere wurde die von W. Waring (33) angegebene Formel (16) für das Gleichgewicht zwischen monomeren und dimeren Anteilen der Ameisensäure bei der Temperatur T °K benutzt.

$$\log K = 5,62919 - \frac{2985,33}{T} + 0,76044 \log T \quad (16)$$

für $T = 291,15^\circ\text{K}$ ergibt sich

$$\log K = 0,001776$$

Der Dampfdruck der Ameisensäure bei 18°C ist 29,5 mmHg oder 0,038816 atm.

Unter der Voraussetzung, daß das Massenwirkungsgesetz gilt für



können die Anteile der monomeren und dimeren Ameisensäure nach Gleichung (17) und (18) berechnet werden.

$$K = \frac{(p_M)^2}{p_D} \quad (17)$$

$$p = p_D + p_M \quad (18)$$

p_M = Partialdruck des monomeren Anteils bei 18°C

p_D = Partialdruck des dimeren Anteils bei 18°C

p = Ameisensäuredampfdruck bei 18°C

Durch Auflösen der Gleichung (17) und (18) nach p_M und p_D erhält man:

$$p_M = -\frac{K}{2} \pm \sqrt{K \cdot \left(p + \frac{K}{4}\right)} \quad (19)$$

$$p_D = p - p_M \quad (20)$$

Setzt man die Werte für K und p in Gleichung (19) bzw. (20) ein, dann erhält man für p_M und p_D :

$$p_M = 0,00746 \text{ atm.} \hat{=} 5,61 \text{ mmHg}$$

$$p_D = 0,03135 \text{ atm.} \hat{=} 23,83 \text{ mmHg}$$

Der Dampfdruck der monomeren Ameisensäure wäre bei 18°C dann 53,3 mmHg, wenn man annimmt, daß die Ameisensäure vollkommen dissoziiert ist.

Beim Bestimmen der Halbwertszeiten muß dieses berücksichtigt werden, für $p_A/2$ muß 26,65 mmHg angenommen werden.

7. Durchführung der Messungen

In ein Quarzschiffchen werden für die Herstellung der Mischkristalle aus den Mischoxiden immer soviel Oxid eingewogen, daß die Katalysatormenge für alle Mischkristalle zwei Gramm Metall beträgt.

In Tabelle 10 sind für die Mischkristallreihen Eisen, Nickel und Kobalt mit Germanium die Mischoxidmengen angegeben, die nach der Reduktion zwei Gramm Mischkristall ergeben.

Tabelle 10:

Me : Ge in Atom-%	Oxidgemisch Fe_2O_3 u. GeO_2 in gr.	Oxidgemisch NiO u. GeO_2 in gr.	Oxidgemisch Co_3O_4 u. GeO_2 in gr.
Me (rein)	2,859	2,545	2,724
98 : 2	2,860	2,553	2,728
97 : 3	2,860	-+)	-+)
95 : 5	-+)	2,566	2,734
94 : 6	2,861	-+)	-+)
92 : 8	2,861	2,578	2,739
90 : 10	2,862	2,586	2,743
88 : 12	2,863	2,594	2,747

-+) diese Präparate wurden nicht hergestellt.

Die Oxide werden nach den auf Seite 17 angegebenen Bedingungen mit Wasserstoff zu den Metallen reduziert und getempert. Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrom auf die Reaktionstemperatur, die bei der Nickel- und Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe zwischen 130 und 200°C und bei der Eisen-Germanium-Mischkristallreihe zwischen 240 und 270°C liegt, wird der Reaktionsraum evakuiert bis das Vakuum konstant 10^{-3} mmHg beträgt. Es zeigt sich, daß es zur Erzielung konstanter Meßergebnisse notwendig ist, die Katalysatorproben etwa 2 Stunden mit Ameisensäure zu behandeln, ehe mit der eigentlichen Messung begonnen werden kann. Der Reaktionsraum wird vor jeder Messung auf einen konstanten Druck von 10^{-3} mmHg evakuiert. Nun wird durch kurzzeitiges Öffnen des Hahnes (H_7) aus Kolben (K_1) Ameisensäuredampf in den Reaktionsraum gelassen. (Aus Vorversuchen ohne Katalysator ergibt sich, daß sich immer der gleiche Ameisensäuredampfdruck beim Öffnen von Hahn (H_7) im Reaktionsraum einstellt.) Nach Schließen von Hahn (H_7) wird je nach Größe der Reaktionsgeschwindigkeit alle halbe Minute oder in ent-

sprechend größeren Abständen am Manometer der Druck abgelesen. Nachdem sich der Enddruck eingestellt hat, wird evakuiert, der Ofen auf eine andere Temperatur eingeregelt und bei dieser Temperatur der Ameisensäuredampfzerfall gemessen. Für die einzelnen Katalysatoren wird der Ameisensäuredampfzerfall bei verschiedenen Temperaturen gemessen, die sich als günstig erwiesen. Die Messungen werden für jede gewählte Temperatur mehrmals, mindestens zweimal, ausgeführt.

Durch Messungen des Ameisensäuredampfzerfalls ohne Katalysator wurde festgestellt, daß eine merkliche Wandreaktion im Reaktionsrohr erst bei 300°C eintritt.

8. Wiedergabe der Meßergebnisse

Stellvertretend für die einzelnen Tabellen und die graphischen Darstellungen zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten k für die einzelnen Katalysatoren sind in den Tabellen 11 bis 13 und Abbildungen 10 bis 12 die Meßergebnisse für die reinen Metalle Eisen, Nickel und Kobalt wiedergegeben. In Abbildung 13 sind für Eisen, Kobalt und Nickel die Arrheniusschen Geraden dargestellt.

Die Geschwindigkeitskonstanten k , die Aktivierungsenergien E , die Häufigkeitsfaktoren A und die spezifischen Aktivitäten k' (k pro gr und m^2) sind in den Tabellen 14 bis 16 und den Abbildungen 14 bis 16 angegeben.

In Abbildung 17 ist für die drei Mischkristallreihen der Zusammenhang zwischen Häufigkeitsfaktor A und Aktivierungsenergie E wiedergegeben.

Tabelle 11:

Eisen (rein)

(270 ± 2)°C			(260 ± 2)°C			(250 ± 2)°C		
t	Δp (mm Hg)		t	Δp (mm Hg)		t	Δp (mm Hg)	
min	1.	2.	min	1.	2.	min	1.	2.
1	2	2	2	2	3	5	4	4
2	4	4	4	5	5	10	8	9
3	6	6	6	7	8	15	13	13
4	8	9	8	10	11	20	17	18
5	11	12	10	13	14	25	22	22
7	16	17	12	17	17	30	27	26
10	23	25	15	21	21	35	30	31
15	34	35	20	29	29	40	35	36
20	40	41	25	37	36			
25	45	45	30	43	44			
30	49	49	35	48	47			
35	52	53						

Aus Abbildung 10 erhält man für die Halbwertszeit τ :

$$\tau = 11,3$$

$$\tau = 18,5$$

$$\tau = 30,0$$

Nach Gleichung (12) erhält man für k :

$$k = 2,368$$

$$k = 1,448$$

$$k = 0,883$$

Aus Abbildung 13 und nach Gleichung (13) und (14) erhält man für E und A :

$$E = 27,9 \text{ Kcal/Mol}$$

$$A = 2,87 \cdot 10^{11}$$

Tabelle 12:

Nickel (rein)

(180 ± 1) °C			(170 ± 1) °C			(160 ± 1) °C			(150 ± 1) °C		
t	$\Delta p(\text{mmHg})$		t	$\Delta p(\text{mmHg})$		t	$\Delta p(\text{mmHg})$		t	$\Delta p(\text{mmHg})$	
min	1.	2.	min	1.	2.	min	1.	2.	min	1.	2.
$\frac{1}{2}$	4	4	1	4	5	1	2	2,5	2	3	3,5
1	8	8	2	7	8	2	4	5	4	6	6
$1\frac{1}{2}$	12	12	3	12	11	3	6	7	6	9	9,5
2	15	16	4	15	14	4	9	8,5	8	12	12
3	20	21	5	18	17	5	11	11	10	15	15
4	23	24	7	23	23	7	15	15,5	12	17	17
5	26	27	10	30	31	10	22	22,5	15	21	20,5
7	31	33	15	37	38	15	29	29,5	20	26	27
10	40	40	20	44	45	20	35	35,5	25	32	33
15	46	46	25	49	49	25	39	39,5	30	37	37
20	50	51				30	44	44			

Aus Abbildung 11 erhält man für die Halbwertszeit τ :

$$\tau = 5,00$$

$$\tau = 8,50$$

$$\tau = 13,0$$

$$\tau = 20,0$$

Nach Gleichung (12) erhält man für k :

$$k = 5,300$$

$$k = 3,116$$

$$k = 2,077$$

$$k = 1,325$$

Aus Abbildung 13 und nach Gleichung (13) und (14) erhält man für E und A :

$$E = 17,6 \text{ Kcal/Mol}$$

$$A = 1,68 \cdot 10^9$$

Tabelle 13:

Kobalt (rein)

(180 $\pm$ 1)°C			(170 $\pm$ 1)°C			(160 $\pm$ 1)°C			(150 $\pm$ 1)°C		
t	Δp (mmHg)		t	Δp (mmHg)		t	Δp (mmHg)		t	Δp (mmHg)	
min	1.	2.	min	1.	2.	min	1.	2.	min	1.	2.
$\frac{1}{2}$	3	3	$\frac{1}{2}$	2	2	1	2	2	2	2	1,5
1	6	5,5	1	3	3,5	2	3	3,5	4	3	3
$1\frac{1}{2}$	8	8	2	5	5	3	4,5	5	6	4	4,5
2	9,5	9,5	3	7	7	4	6	6	8	5,5	6
3	13	13	4	9	8,5	5	7	7	10	7	7
4	17	17	5	10	11	7	10	10	12	8,5	8,5
5	21	20	7	13	14	10	13	14	15	10	10,5
7	26	25,5	10	19	20	15	19	19,5	20	15	15
10	32	32	15	29	28	20	24,5	24,5	25	17	17
15	40	40	20	36	36	25	29	28	30	20	20,5
20	46	45,5	25	42	41	30	33	33	35	23	23,5
25	49	48,5				35	37	36	40	26,5	27
									45	30	30,5

Aus Abbildung 12 erhält man für die Halbwertszeit τ :

$$\tau = 7,5$$

$$\tau = 13,6$$

$$\tau = 22,5$$

$$\tau = 40,0$$

Nach Gleichung (12) erhält man für k :

$$k = 3,353$$

$$k = 1,960$$

$$k = 1,184$$

$$k = 0,664$$

Aus Abbildung 13 und nach Gleichung (13) und (14) erhält man für E und A :

$$E = 21,2 \text{ Kcal/Mol}$$

$$A = 6,38 \cdot 10^{10}$$

Abbildung 10

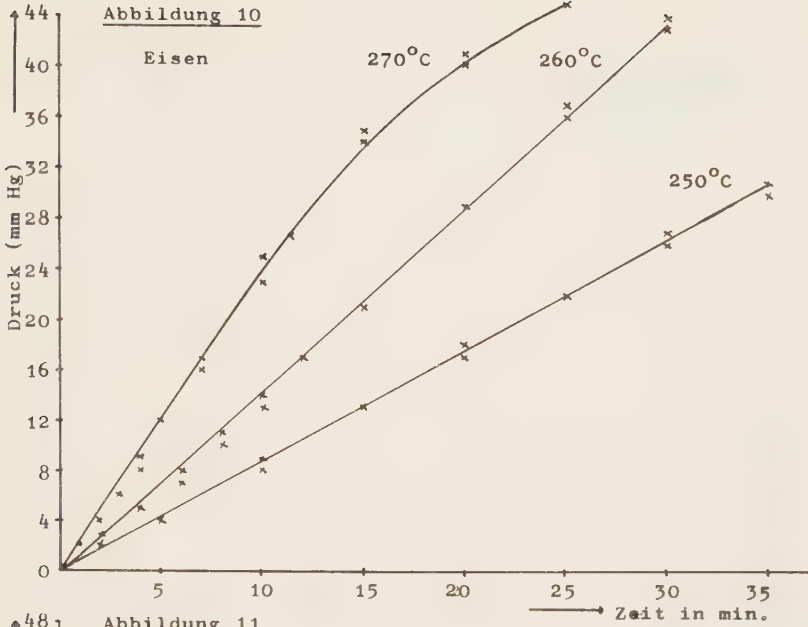


Abbildung 11

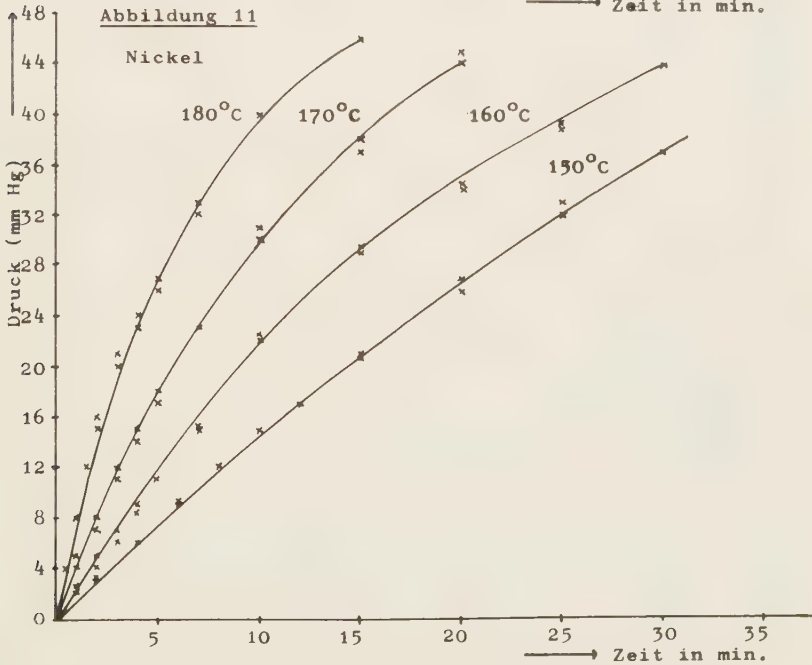


Abbildung 12

Kobalt

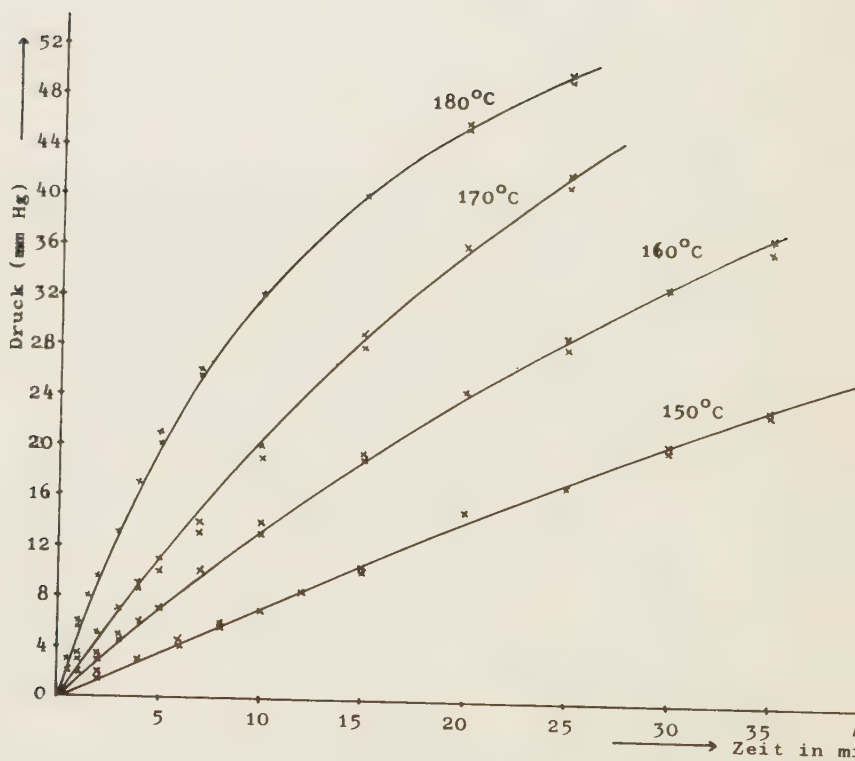


Abbildung 13

Arrhenius - Diagramme des Eisens, Kobalts und Nickels

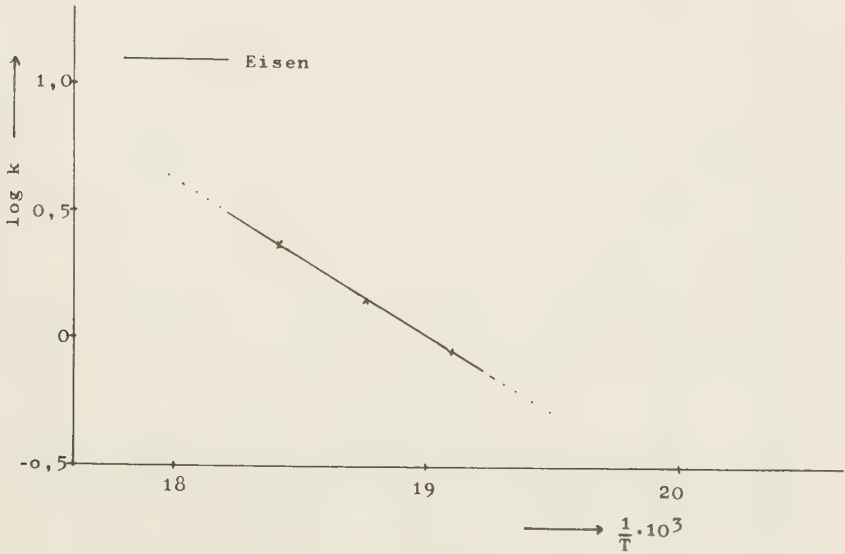
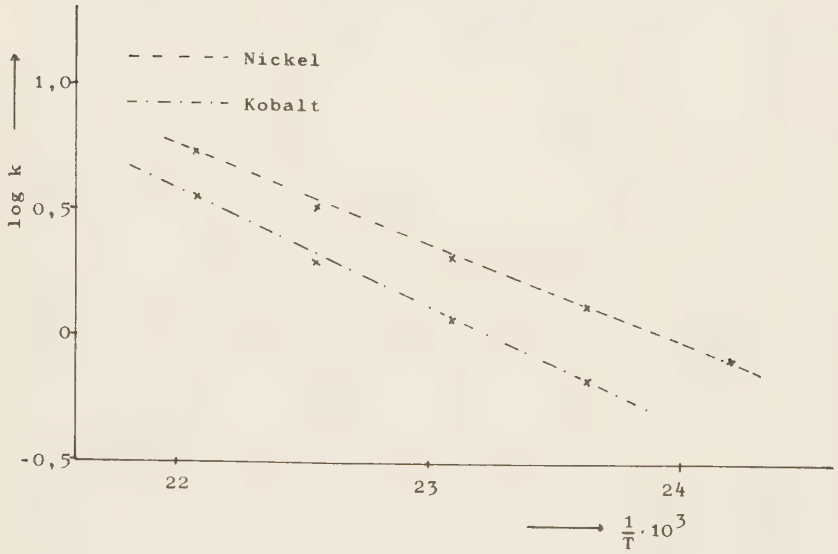


Tabelle 14 : Eisen-Germanium-Mischkristallreihe

	Fe	2	3	Atom-% Germanium				10	12
$k_{270^{\circ}\text{C}}$	2,368	-	1,641	0,746	0,851	3,130	0,632		
$k_{260^{\circ}\text{C}}$	1,448	2,540	0,977	0,430	0,537	2,400	0,503		
$k_{250^{\circ}\text{C}}$	0,883	1,610	0,592	0,240	0,359	1,710	0,370		
$k_{240^{\circ}\text{C}}$	-	0,915	-	-	0,215	1,231	0,275		
$k_{270^{\circ}\text{C}}$ (pro ¹ qm u. gr)	7,893	-	4,103	2,072	2,503	4,471	2,431		
$k_{260^{\circ}\text{C}}$ (pro ¹ qm u. gr)	4,827	6,350	2,443	1,194	1,579	3,428	1,935		
$k_{250^{\circ}\text{C}}$ (pro ¹ qm u. gr)	2,943	4,025	1,480	0,667	1,056	2,443	1,423		
$k_{240^{\circ}\text{C}}$ (pro ¹ qm u. gr)	-	2,287	-	-	0,632	1,758	1,058		
$E \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}} \right)$	27,6 ⁺ 27,9	26,5 ⁺ 27,4	28,9	31,5 ⁺ 31,9	25,2	16,7 ⁺ 17,5	14,2 ⁺ 15,5		
A	$2,87 \cdot 10^{11}$	$4,64 \cdot 10^{11}$	$7,02 \cdot 10^{11}$	$5,18 \cdot 10^{12}$	$1,18 \cdot 10^{10}$	$3,60 \cdot 10^7$	$1,18 \cdot 10^6$		
$\log A^0$ (pro qm)	12,281	12,365	12,545	13,459	10,839	8,013	6,958		

⁺) Vergleichsmessungen

Abbildung 14 Eisen-Germanium-Mischkristallreihe



Tabelle 15 : Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

	Ni	2	5	Atom-% Germanium 8	10	12
$k_{180^{\circ}\text{C}}$	5,300	4,000	-	-	-	2,060
$k_{170^{\circ}\text{C}}$	3,116	2,589	6,026	-	-	1,200
$k_{160^{\circ}\text{C}}$	2,077	1,702	3,481	5,012	5,374	0,775
$k_{150^{\circ}\text{C}}$	1,325	1,102	2,351	3,153	3,573	0,454
$k_{140^{\circ}\text{C}}$	0,807	0,696	1,273	1,811	2,577	0,268
$k_{130^{\circ}\text{C}}$	-	-	0,772	1,023	1,665	-
$k'_{180^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	33,125	25,000	-	-	-	5,150
$k'_{170^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	19,475	16,181	25,108	-	-	3,000
$k'_{160^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	12,981	10,638	14,504	20,883	16,794	1,938
$k'_{150^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	8,281	6,888	9,796	13,137	11,166	1,135
$k'_{140^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	5,046	4,350	5,134	7,546	8,053	0,670
$k'_{130^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	-	-	3,217	4,262	5,203	-
$E \left(\frac{\text{Kcal}}{\text{Mol}} \right)$	$\begin{matrix} 16,6^{+)} \\ 17,6 \end{matrix}$	16,2	$\begin{matrix} 17,4^{+)} \\ 18,3 \end{matrix}$	18,5	$\begin{matrix} 12,9^{+)} \\ 13,4 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 18,6^{+)} \\ 18,8 \end{matrix}$
A	$1,68 \cdot 10^9$	$2,52 \cdot 10^8$	$6,31 \cdot 10^9$	$1,16 \cdot 10^{10}$	$3,19 \cdot 10^7$	$2,49 \cdot 10^9$
$\log A^{\circ}$ (pro qm)	10,322	9,498	10,720	10,985	8,300	10,095

+) Vergleichsmessung

Abbildung 15 Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

•—•—• k' (spez. Aktivität) bei 150°C
 x---x Aktivierungsenergie

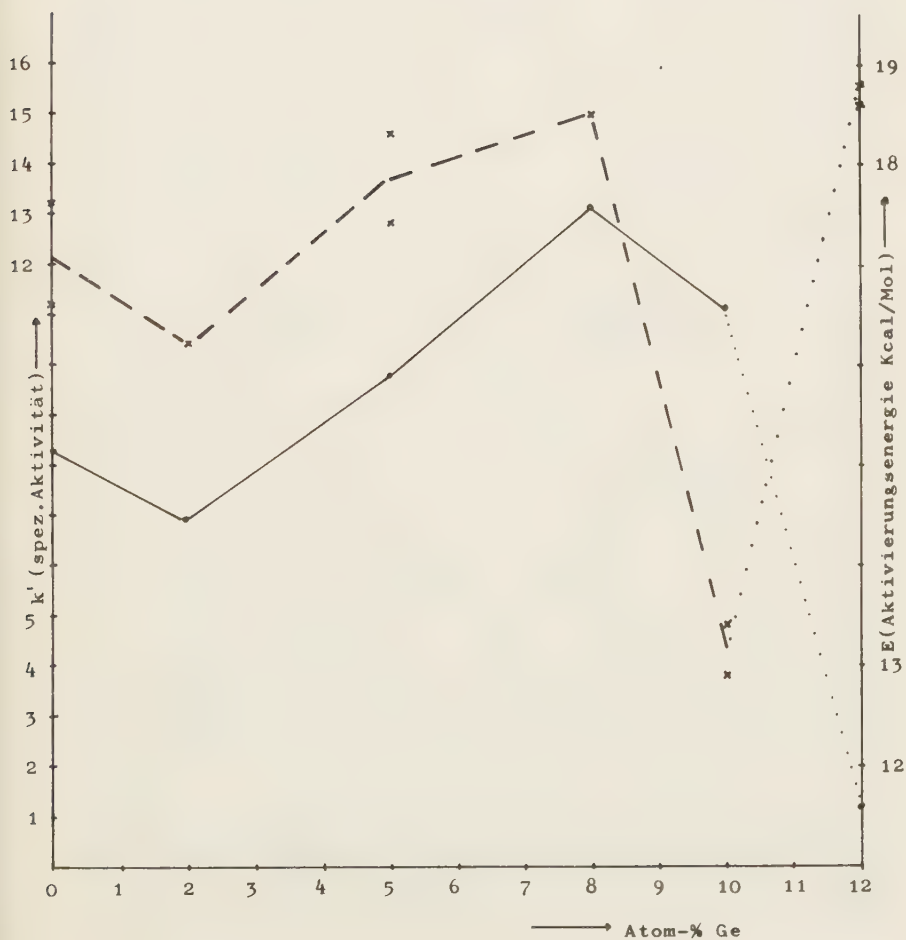


Tabelle 16 : Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

	Co	2	5	Atom-% Germanium 8	10	12
$k_{190^{\circ}\text{C}}$	-	-	-	-	2,577	3,722
$k_{180^{\circ}\text{C}}$	3,553	2,238	4,288	1,841	1,634	2,538
$k_{170^{\circ}\text{C}}$	1,960	1,381	2,588	1,259	1,000	1,323
$k_{160^{\circ}\text{C}}$	1,184	0,757	1,360	0,861	0,646	0,822
$k_{150^{\circ}\text{C}}$	0,664	0,424	0,750	0,543	-	-
$k'_{190^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	-	-	-	-	4,772	7,157
$k'_{180^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	14,804	5,592	8,933	3,068	3,026	4,861
$k'_{170^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	8,167	3,452	5,392	2,098	1,852	2,544
$k'_{160^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	4,933	1,893	2,833	1,435	1,196	1,581
$k'_{150^{\circ}\text{C}}$ (pro qm u. gr)	2,767	1,060	1,562	0,905	-	-
$E \left(\frac{\text{kcal}}{\text{Mol}} \right)$	21,7 ⁺ 21,2	21,2	21,5 ⁺ 22,2	15,0 ⁺ 15,5	18,1 ⁺ 18,6	21,3
A	6,38 · 10 ¹⁰	3,78 · 10 ¹⁰	2,16 · 10 ¹¹	5,52 · 10 ⁷	1,57 · 10 ⁹	4,79 · 10 ¹⁰
$\log A^{\circ}$ (pro qm)	11,736	11,276	11,954	8,265	9,764	11,265

+) Vergleichsmessung

Abbildung 16 Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

• ——— k' (spez. Aktivität) bei 160°C
x - - - Aktivierungsenergie

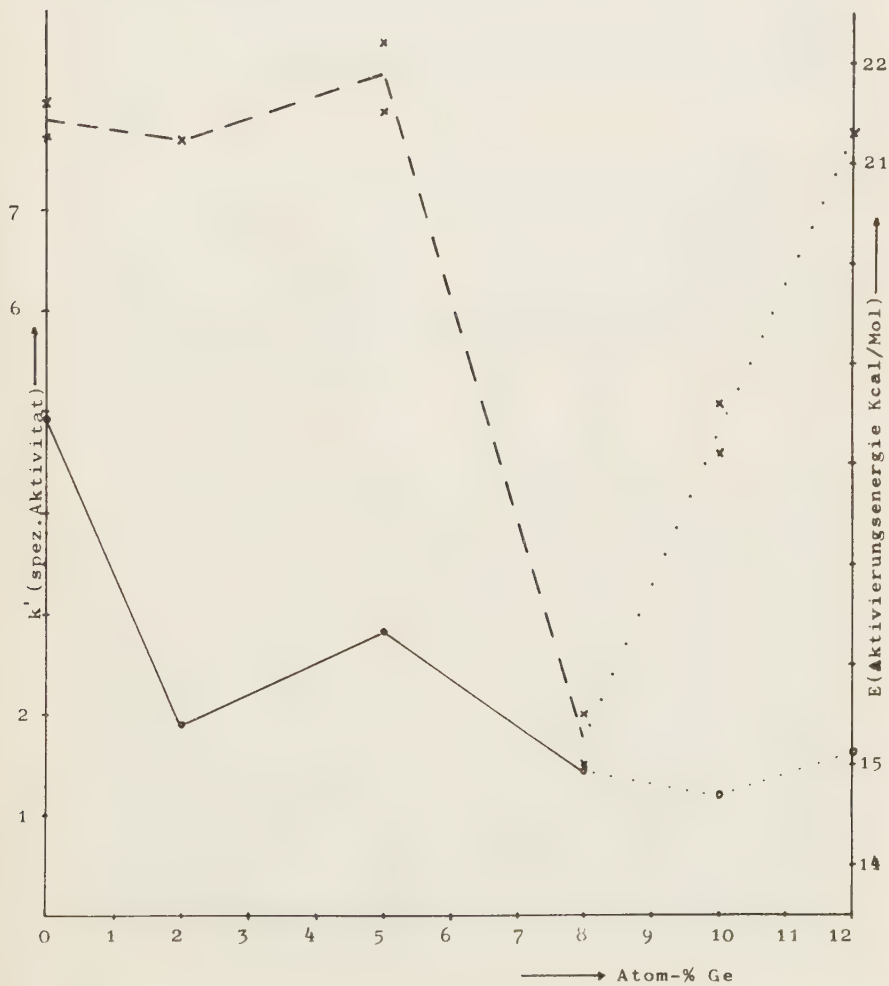
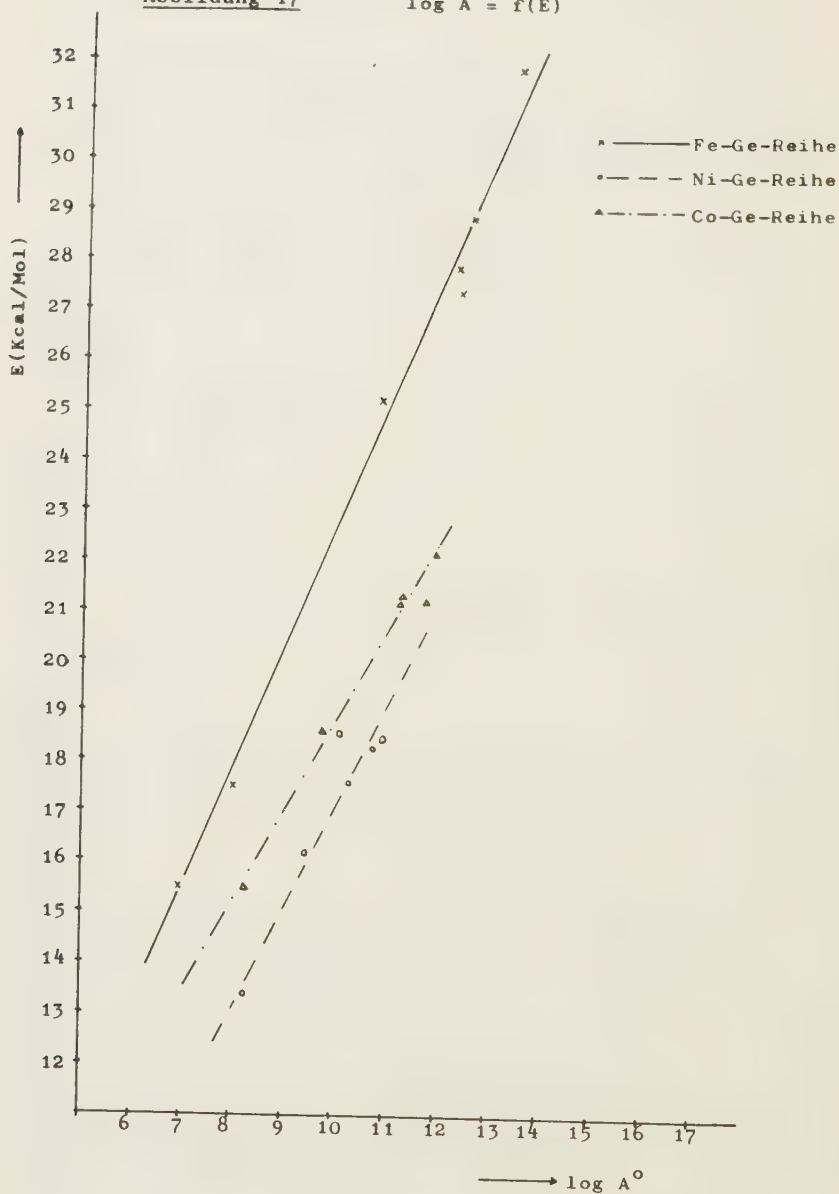


Abbildung 17

$$\log A = f(E)$$



9. Diskussion der Meßergebnisse

a) Eisen-Germanium-Mischkristallreihe

Die in Tabelle 14 wiedergegebenen und in Abbildung (14) dargestellten Meßergebnisse zeigen, daß im Gebiet der α -Phase die spezifische Aktivität k' nach einem schwachen Anstieg für den Mischkristall mit zwei Atom-% Germanium durch ein Minimum verläuft, das bei etwa 6 Atom-% Germanium liegt. Die geringe spezifische Aktivität k' für den Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium kann dadurch bedingt sein, daß dieser schon nicht mehr im Gebiet der reinen α -Phase liegt.

Die Aktivierungsenergie E steigt von etwa 27,0 Kcal/Mol für Eisen auf 31,5 Kcal/Mol für den Mischkristall mit 8 Atom-% Germanium an. Dieser Anstieg liegt etwas über der Fehlergrenze, die etwa bei 10% liegt. Der Mischkristall mit 10 Atom-% Germanium dagegen zeigt eine starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf etwa 17,0 Kcal/Mol. Für den Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium gilt auch hier das schon vorher gesagte.

b) Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

Die spezifische Aktivität in Abhängigkeit von dem zulegierten Germanium (in Atom-%) zeigt nach Abbildung 15 von reinem Nickel bis zum Mischkristall mit 10 Atom-% Germanium ein schwaches, außerhalb der Fehlergrenze liegendes Ansteigen. Der starke Abfall der spezifischen Aktivität für den Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß hier schon nicht mehr allein die reine α -Phase vorliegt. Die Aktivierungsenergie E ist nach den Meßergebnissen für die Nickel-Germanium-Mischkristallreihe vom Nickel bis zum Mischkristall mit 8 Atom-% Germanium unter Berücksichtigung der Fehlergrenze (etwa 10%) nahezu konstant und liegt in der Größenordnung von 17 - 18 Kcal/Mol. Für den Mischkristall mit 10 Atom-% Germanium wird eine starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie auf etwa 13,5 Kcal/Mol beobachtet. Der dann folgende Anstieg

der Aktivierungsenergie für den Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium kann durch den bei der spezifischen Aktivität angeführten Grund bedingt sein.

c) Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

Die spezifische Aktivität in Abhängigkeit von dem zulegierten Germanium (in Atom-%) fällt, wie Abbildung 16 zeigt, vom Kobalt bis zum Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium einigermaßen stetig ab.

Die Aktivierungsenergie E ist vom Kobalt bis zum Mischkristall mit 5 Atom-% Germanium konstant -etwa 22,5 Kcal/Mol-. Der Mischkristall mit 8 Atom-% Germanium zeigt eine starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie, während die Mischkristalle mit 10 und 12 Atom-% Germanium wieder einen Anstieg der Aktivierungsenergie zeigen, der wahrscheinlich dadurch bedingt ist, daß hier neben der β -Phase noch eine andere Phase vorliegt.

Vergleicht man nun die Meßergebnisse der drei Mischkristallreihen für die Ameisensäuredehydrierung miteinander, dann stellt man fest, daß die spezifische Aktivität im Gebiet der α -Phase für Nickel-Germanium bzw. β -Phase für Kobalt-Germanium nur wenig von dem zulegierten Germanium (in Atom-%) abhängt. Für die α -Phase des Eisen-Germaniums besteht dagegen ein Zusammenhang zwischen spezifischer Aktivität und zulegiertem Germanium (in Atom-%) in der Form, daß die spezifische Aktivität durch ein Minimum verläuft. (Auf diesen Verlauf soll später bei dem Vergleich der Dehydrierungs- und Hydrierungsuntersuchungen an den Mischphasen noch einmal eingegangen werden.) Ein anderer Zusammenhang zwischen spezifischer Aktivität und zulegiertem Germanium war auch nicht zu erwarten, denn Nickel und Kobalt sind als gute Dehydrierungskatalysatoren für Ameisensäure bekannt, so daß der geringe Anteil von Germanium kaum in Erscheinung treten kann. Eisen dagegen ist für die Ameisensäuredehydrierung ein schlechter Katalysator, so daß sich das zulegierte Germanium auf dessen spezifische Aktivität schon in größerem Maße auswirken kann.

Die geringe Abhängigkeit der Aktivierungsenergie E von dem zulegierten Germanium, für die Eisen-Germanium-Mischkristallreihe bis etwa 8 Atom-%, Nickel-Germanium-Mischkristallreihe bis etwa 8 Atom-% und die Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe bis etwa 5 Atom-%, kann auch mit dem oben Angegebenen erklärt werden. Überraschend aber ist, daß bei allen drei Mischkristallreihen eine große Erniedrigung der Aktivierungsenergie beobachtet wird bei Mischkristallen, die nach röntgenographischen Untersuchungen (siehe Seite 18 Tabelle 5, Abbildung 5) noch eindeutig dem Gebiet der α -bzw. β -Phase zugehören.

G. Rienäcker und G. Techel (34) fanden bei der Untersuchung der Ameisensäuredehydrierung an den Systemen Blei/Zinn, Blei/Antimon und Blei/Cadmium im Bereich der Mischbarkeit der beiden Komponenten eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei Mischungsverhältnissen, die noch weit von der Phasengrenze entfernt sind. Die Aktivierungsenergie nimmt zur Phasengrenze hin wieder zu. Die Aktivität dagegen nimmt entsprechend der Abnahme der Aktivierungsenergie zu, oder ab, wenn die Aktivierungsenergie zunimmt. Rienäcker und Techel kommen zu der Vermutung, daß bei den von ihnen untersuchten Mischkristallen mit beschränkter Mischbarkeit eine offenbar spezifische Art der Beanspruchung des Kristallgitters des Grundmetalls durch die Komponente, die zulegiert wird, anzunehmen ist. Die Schwabsche Vorstellung, daß die katalytische Aktivität davon abhängt, wieviel Elektronen die zweite Komponente der Legierung beisteuert, konnte in diesem Falle nicht angewendet werden.

Zur Deutung der Meßergebnisse, wie sie bei der Ameisensäuredehydrierung an den Mischkristallreihen Eisen-Germanium, Nickel-Germanium und Kobalt-Germanium erhalten werden, scheint sowohl die Schwabsche Vorstellung vom Zusammenhang zwischen dem Auffüllungsgrad der Brillouin-Zonen und der Aktivierungsenergie, wie ihn Schwab und Mitarbeiter zum Beispiel an Hume-Rothery-Phasen fanden, als auch die Annahme der "synergetischen Verstärkung" der

beiden Legierungspartner nicht ausreichend zu sein. In den beiden Fällen wäre eine stetige Änderung der Aktivierungsenergie in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium zu erwarten und keine sprunghafte, wie sie beobachtet wird. Für die drei Mischkristallreihen wurden die Oberflächen, Gitterstörungen und die Leitfähigkeit (Fe - Ge - Reihe) bestimmt, um festzustellen, ob ein Zusammenhang mit dem katalytischen Verhalten besteht. Ein Zusammenhang zwischen Oberfläche und katalytischem Verhalten konnte nicht gefunden werden, da die Oberflächen nur relativ wenig voneinander abweichen, ebenso fehlt ein eindeutiger Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und katalytischem Verhalten. Eine Beziehung zwischen Aktivierungsenergie und den Gitterstörungen scheint auch nicht vorzuliegen, während sich eine solche zwischen der spezifischen Aktivität und den Gitterstörungen, besonders im Falle der Nickel-Germanium-Mischkristallreihe, andeutet. Dieser Zusammenhang ist aber nicht so stark ausgeprägt, daß er als eindeutiger Beweis zu werten ist.

Im Rahmen dieser Arbeit war es nicht möglich die Ursache für die sprunghafte Erniedrigung der Aktivierungsenergie im Gebiet der α -Phase noch näher zu untersuchen. Dazu wären Untersuchungen über den elektronischen Zustand der Mischkristalle wohl nützlich, der in diesem Falle nur mit "Hall-Effekt" Messungen bestimmt werden kann.

Zwischen dem Logarithmus des Häufigkeitsfaktors A^0 und der Aktivierungsenergie E besteht für die drei Mischkristallreihen ein linearer Zusammenhang (siehe Abbildung 17). Das bedeutet, daß der Kompensationseffekt erfüllt ist.

VII. CYCLOHEXENHYDRIERUNG

1. Allgemeine Betrachtungen

Als Testreaktion für die Messung der Hydrieraktivität der Mischkristalle von Eisen, Nickel und Kobalt mit Germanium wurde die Hydrierung von Cyclohexen in der Dampfphase benutzt, wie sie von S. D. Fridman und M. Ja. Kagan (35) und P. Royen und Mitarbeiter (36) beschrieben wurde.

Die Hydrierung von Cyclohexen an Stelle von aliphatischen Olefinen (Athylen usw.) als Testreaktion zu benutzen, hat den Vorteil, daß diese bei entsprechender Versuchsführung ohne störende Nebenreaktion abläuft, wie man sie zum Beispiel bei der Athylenhydrierung beobachtet.

Fridman und Kagan (l.c.) haben an Kupfer- und Eisenkatalysatoren festgestellt, daß je nach den Versuchsbedingungen - das heißt, bei welcher Temperatur und welchen H_2/C_6H_{10} Verhältnissen man arbeitet-, vier Reaktionen im System H_2/C_6H_{10} ablaufen können.

1. Vollständige Hydrierung des Cyclohexens zu Cyclohexan.
2. Teilweise Hydrierung des Cyclohexens zu Cyclohexan und teilweise Disproportionierung des Cyclohexens in Cyclohexan und Benzol.
3. Vollständige Disproportionierung des Cyclohexens in Cyclohexan und Benzol.
4. Teilweise Dehydrierung des Cyclohexens zu Benzol und teilweise Disproportionierung des Cyclohexens in Cyclohexan und Benzol.

Bei der systematischen Untersuchung der vier möglichen Reaktionen stellten sie fest, daß bei einem H_2/C_6H_{10} - Verhältnis größer als 3 : 1 bis etwa 250°C und Atmosphärendruck an Eisen- und Kupferkatalysatoren nur die Hydrierungsreaktion abläuft, während die anderen Reaktionen in wasserstoffärmeren Gemischen oder bei höherer Temperatur ablaufen.

A. Eucken (37), der die Cyclohexenhydrierung an Nickel untersuchte, fand, daß bei den für seine Versuche angewendeten, kleinen Drucken (etwa 0,01 torr) und einem H_2/C_6H_{10} - Verhältnis von etwa 1 : 1, in dem Temperaturintervall von 0 bis 100°C keinerlei Nebenreaktionen stattfanden.

Eigene Untersuchungen der Cyclohexenhydrierung an Eisen, Nickel und Kobalt und deren Mischkristallen mit Germanium bei einem H_2/C_6H_{10} - Verhältnis von 7 : 1, wie es für alle Untersuchungen benutzt wurde, und einem Druck von 825 mm Hg ergaben:

Bei Eisen und den Mischkristallen Eisen-Germanium wurde oberhalb 200-225°C das Auftreten von Benzol beobachtet, was bedeutet, daß von hier an eine der möglichen Nebenreaktionen abläuft, wahrscheinlich die Disproportionierung des Cyclohexens zu Cyclohexan und Benzol.

Bei Nickel und Kobalt und den Mischkristallen Nickel-Germanium und Kobalt-Germanium tritt eine merkliche Menge Benzol ab 180°C auf.

Für die Beurteilung der Hydrieraktivität der benutzten Katalysatoren, ist es wichtig, daß man die Hydrierung in dem Temperaturgebiet ausführt, in dem nur die Hydrierung abläuft.

2. Kinetik der Cyclohexenhydrierung

Die Kinetik der Hydrierung von Doppelbindungen mit Wasserstoff mit Hilfe von metallischen Katalysatoren war in der Vergangenheit und ist auch heute noch Gegenstand vieler Untersuchungen, aber von der Aufstellung eines allgemein gültigen Mechanismus, scheint man noch weit entfernt zu sein. Eine Literaturübersicht der Kinetik von Hydrierungsreaktionen geben G. M. Schwab, H. Noller und J. Bloch (19).

Die Kinetik der Hydrierungsreaktionen ist deshalb so kompliziert, weil eine Menge von Faktoren dabei eine Rolle spielen wie etwa die Adsorption der Reaktionspartner an der Katalysatoroberfläche, die Dissoziation der Wasser-

stoffmoleküle in Wasserstoffatome usw. Diese Faktoren ihrerseits hängen aber wiederum von der Wahl der Versuchsbedingungen ab, wie etwa von dem Druck und der Temperatur, bei denen die Hydrierung ausgeführt wird, sowie der Art des Katalysators.

Es ist deshalb notwendig für jede spezielle Hydrierungsreaktion die Kinetik immer wieder neu zu untersuchen.

A. Eucken (l.c.) stellte für die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan mit Wasserstoff an metallischem Nickel einen Mechanismus auf, der von den häufigeren Auffassungen über die Hydrierungen von Olefinen abweicht, indem er annimmt, daß die Reaktion durch Aufprallen der Cyclohexenmoleküle auf den primär an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Wasserstoff erfolgt. In der Regel nimmt man dagegen an, daß die Olefine an der Katalysatoroberfläche stärker adsorbiert werden als der Wasserstoff. Eucken untersuchte die Cyclohexenhydrierung mit Wasserstoff an Nickel im Temperaturgebiet von 0 bis 100°C und fand, daß die Reaktion bei 0°C wesentlich schneller abläuft als bei 100°C. Er kommt durch Vergleich der gemessenen Reaktionsgeschwindigkeiten mit der berechneten zu der Vermutung, daß weder der molekulare Wasserstoff noch die gleichmäßig über die ganze Oberfläche verteilten Wasserstoffatome besonders reaktionsfähig sind, sondern ein Zwischenzustand, in dem die Moleküle zwar schon dissoziiert sind, die beiden Atome aber noch dicht beieinander liegen. Die besondere Aktivität dieses Zustandes wird dadurch verständlich, daß

1. die feste Verbindung der Atome im Wasserstoffmolekül bereits gelöst ist,
2. die nahe beieinanderliegenden Atome aber noch nicht so fest an die Kontakteroberfläche gebunden sind wie bei größeren Entfernungen voneinander und
3. die sterischen Verhältnisse für die Hydrierung in einem Schritt besonders günstig liegen. Bei höheren Temperaturen (um 100°C) dissoziieren nach Eucken die Wasserstoffmoleküle sehr schnell in Wasserstoffatome und werden fest adsorbiert und stehen so für die Hydrierung

nicht mehr zur Verfügung; deshalb ist die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer. Eucken meint aber, daß bei höheren Temperaturen (oberhalb 100°C) sich auch die feste adsorbierten Wasserstoffatome an der Hydrierung beteiligen.

P. Royen und W. Blumrich (38) kommen auf Grund ihrer Untersuchungen der Cyclohexenhydrierung an Eisen und Häggschem Carbid im Temperaturgebiet von 200 bis 250°C zu dem Schluß, daß die Reaktion nach der LANGMUIR - HINSHELDWOOD-Kinetik abläuft. Dabei wird das Cyclohexen merklich, der Wasserstoff dagegen nur schwacher adsorbiert. Durch die starke Abnahme der Wasserstoffadsorption mit steigender Temperatur ist der Temperaturkoeffizient der Reaktionsgeschwindigkeit an Eisen negativ. Der Vergleich eines theoretischen Ansatzes mit Hilfe der LANGMUIR - HINSHELDWOOD-Kinetik für die Reaktionsgeschwindigkeit ergab Übereinstimmung mit den Meßergebnissen.

3. Beschreibung der Apparatur

Für die Hydrierung von Cyclohexen zu Cyclohexan ist die in Abbildung 18 skizzierte dynamische Apparatur benutzt worden.

1. Wasserstoffreinigungsanlage

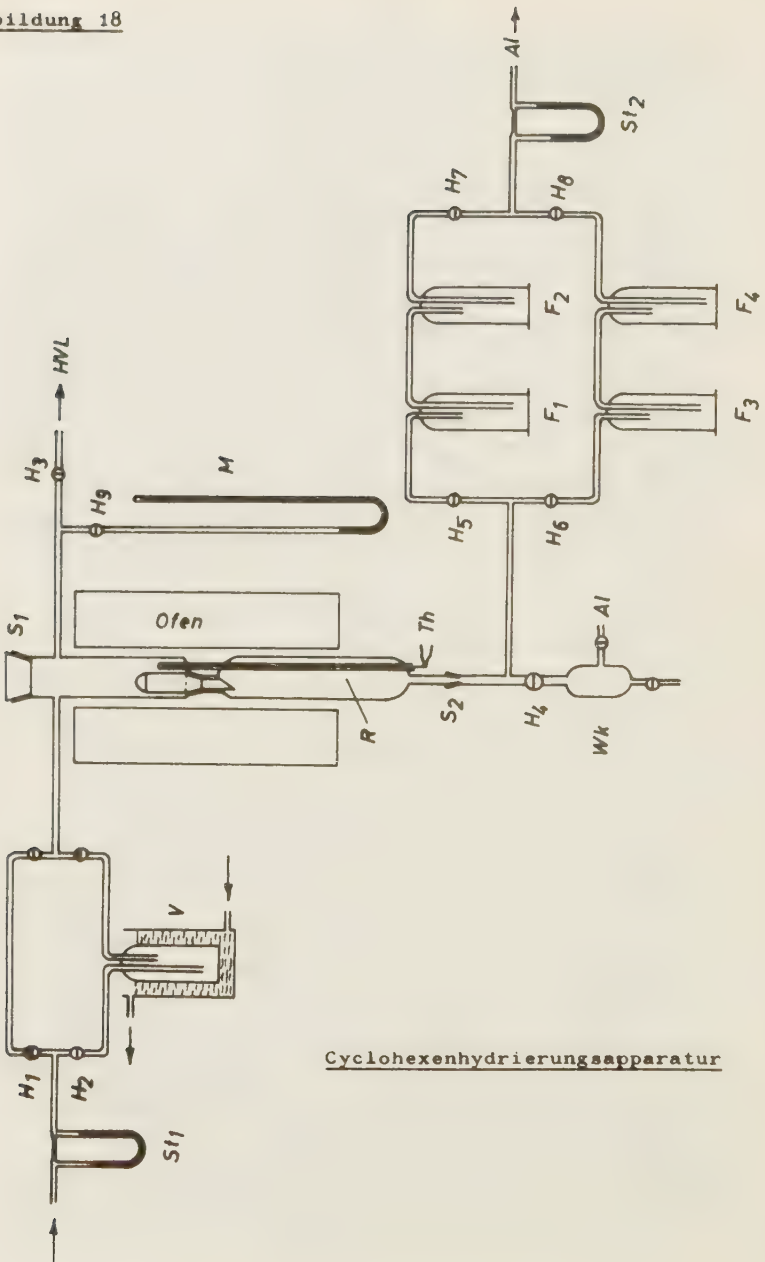
2. Hydrierapparat (Cyclohexen - Verdampfer, Reaktionsraum, Kondensationsraum)

Zu 1: Die Wasserstoffreinigungsanlage ist dieselbe, wie sie in Abbildung 8 dargestellt und auf Seite 37 kurz beschrieben worden ist.

Zu 2: Der gereinigte Wasserstoff kann bei konstanter Strömungsgeschwindigkeit (gemessen mit dem Staudruckströmungsmesser (St_1)), einmal über Hahn (H_1) direkt zum Reaktionsrohr, oder über Hahn (H_2) durch den Sättiger (V), wo er sich mit dem der eingestellten Temperatur entsprechenden Cyclohexenpartialdruck belädt, geführt werden. Der Sättiger (V) ist so gebaut, wie P. Royen und W. Blumrich (l.c.) angeben.

Er bietet dem durchströmenden Wasserstoff eine große Cyclohexenoberfläche dar, so daß dieser sich bis zum Sättigungsdruck des Cyclohexens beladen kann. Der Sättiger (V) befindet sich in einem durch Wasser auf $(28,00 \pm 0,02)^{\circ}\text{C}$ thermostatisierten Gefäß. Über Schliff (S_3) wird das Cyclohexen in den Sättiger gefüllt. Das Reaktionsrohr (R) ist aus Supremaxglas und ist senkrecht in einem Röhrenofen (O) aufgehängt. Die Ofentemperatur wird mittels einer Temperaturregelung konstant gehalten. Das Reaktionsrohr verjüngt sich, wie aus Abbildung 18 ersichtlich ist. Diese Verjüngung ist als Schliffhülse ausgebildet, in die der Schliffkonus des Probengefäßes genau paßt. Für die Temperaturmessung in Höhe der Probe ist zur Aufnahme eines geeichten Platin-Platinrhodium-Thermoelementes, bzw. Eisen-Konstantan-Thermoelement, ein geschlossenes Glasrohr (Th) von unten bis unmittelbar in Höhe der Probe angebracht worden. Über Schliff (S_1) kann von oben das Probengefäß in das Reaktionsrohr gebracht werden. Schliff (S_2) verbindet das Reaktionsrohr einmal über Hahn (H_4) mit dem Wassersack (Wk), der das Reaktionswasser aufnehmen soll, und mit der Abgasleitung (Al), zum anderen über die Hähne (H_5) bzw. (H_6) mit den Kühlfallen (F_1) und (F_2) bzw. (F_3) und (F_4), die zum Ausfrieren des Cyclohexen-Cyclohexangemisches dienen. Die Fallen (F_1) bzw. (F_3) werden mit einem Gemisch von Methanol-Trockeneis, die Fallen (F_2) bzw. (F_4) mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Die Kühlfallen (F_1) und (F_2) bzw. (F_3) und (F_4) sind parallel angeordnet, damit während des Versuches die Kühlfallen gewechselt werden können, ohne daß dieser unterbrochen werden muß. Über die Hähne (H_7) bzw. (H_8) geht der restliche Wasserstoff über den Staudruckströmungsmesser (St_2) in die Abgasleitung (Al). Das Reaktionsrohr ist über Hahn (H_3) mit der Hochvakuumleitung (HVL) verbunden und über Hahn (H_9) mit einem Manometer (M), das den Druck im Reaktionsraum

Abbildung 18



Cyclohexenhydrierungsapparatur

anzeigt. Der Druck im Reaktionsraum beträgt für alle Versuche 825 mm Hg.

Die Schliffe werden mit Teflonmanschetten, die Hähne mit Alipon, einem wasserlöslichen, in Kohlenwasserstoffen aber praktisch unlöslichen Polymerisat, gedichtet.

Der Dampfdruck des Cyclohexens beträgt bei einer Sättigertemperatur von 28°C nach A. F. Forziati u.a. (39) etwa 103 mm Hg. Bei einem Gesamtdruck von 825 mm Hg, beträgt demnach das H_2/C_6H_{10} - Verhältnis etwa 7 : 1. Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde für alle Versuche sehr sorgfältig konstant gehalten und betrug zehn Liter pro Stunde. Um zu prüfen, ob die Beladung des Wasserstoffs mit Cyclohexen etwa dem Cyclohexenpartialdruck bei 28°C entsprach, wurde eine bestimmte Zeit lang unter Versuchsbedingungen Wasserstoff durch den Sättiger strömen lassen. Das mit dem Wasserstoff mitgeführte Cyclohexen wurde in den Kühlfallen (F_1) und (F_2) ausgefroren und gewogen. Mehrere Versuche ergaben für die Sättigung einen Mittelwert von 98%.

Es wurde Cyclohexen puriss (Firma Fluka) verwendet, das noch einmal sorgfältig destilliert wurde. Für die Hydrierungsversuche wurde nur die zwischen 82,5 und 83,5°C siedende Fraktion benutzt. Der Brechungsindex dieser Fraktion bei 20°C war $n_D = 1,4468$. Zur Aufstellung der Eichkurve wurde Cyclohexan puriss, p.a., benzolfrei (Firma Fluka) benutzt. Der Brechungsindex bei 20°C war $n_D = 1,4264$.

4. Bestimmung des Umsatzes

Gemäß der Reaktionsgleichung



bieten sich zwei Möglichkeiten zur Bestimmung des Umsatzes an. Einmal die Bestimmung des verbrauchten Wasserstoffs, und zum anderen die Bestimmung des entstandenen Cyclohe-

xans bzw. des Cyclohexan-Cyclohexen-Verhältnisses. Da eine genaue Bestimmung des Wasserstoffverbrauchs bei dem grossen Wasserstoffüberschuß sehr schwierig ist, wurde die zweite Möglichkeit zur Umsatzbestimmung benutzt. Mit Hilfe eines Abbé-Refraktometers (Modell A, Firma Zeiss), dessen Prismen auf $(20,00 \pm 0,02)^{\circ}\text{C}$ thermostatisiert waren, wurde der Brechungsindex der Cyclohexan-Cyclohexen-Gemische bestimmt, die in den Kühlfallen (F_1) und (F_2) bzw. (F_3) und (F_4) ausgefroren wurden. Aus einer Eichkurve (Abbildung 19), in der der Umsatz in Abhängigkeit vom Brechungsindex des Cyclohexan-Cyclohexen-Gemisches dargestellt ist, wurde der zu dem gemessenen Brechungsindex gehörende Umsatz abgelesen. Die Eichkurve wurde folgendermaßen aufgestellt: Aus reinem Cyclohexen und Cyclohexan wurden Mischungen wechselnder Zusammensetzung hergestellt und die Brechungsindices bei 20°C bestimmt. Die einzelnen Mischungen wurden auf Prozent Umsatz, bezogen auf die Menge Cyclohexan, berechnet. Tabelle 17 gibt die einzelnen Mischungen wieder. In Abbildung 19 wurde der Umsatz in Prozenten gegen den Brechungsindex aufgetragen.

5. Durchführung der Messungen

In das Probegefäß wird für alle drei Mischreihen soviel Oxidgemisch eingewogen, wie es 7gr Metall entspricht. (Die in Tabelle 10 Seite 44 angegebenen Oxidmengen für die Herstellung von 2gr Metall sind daher mit 3,5 zu multiplizieren.)

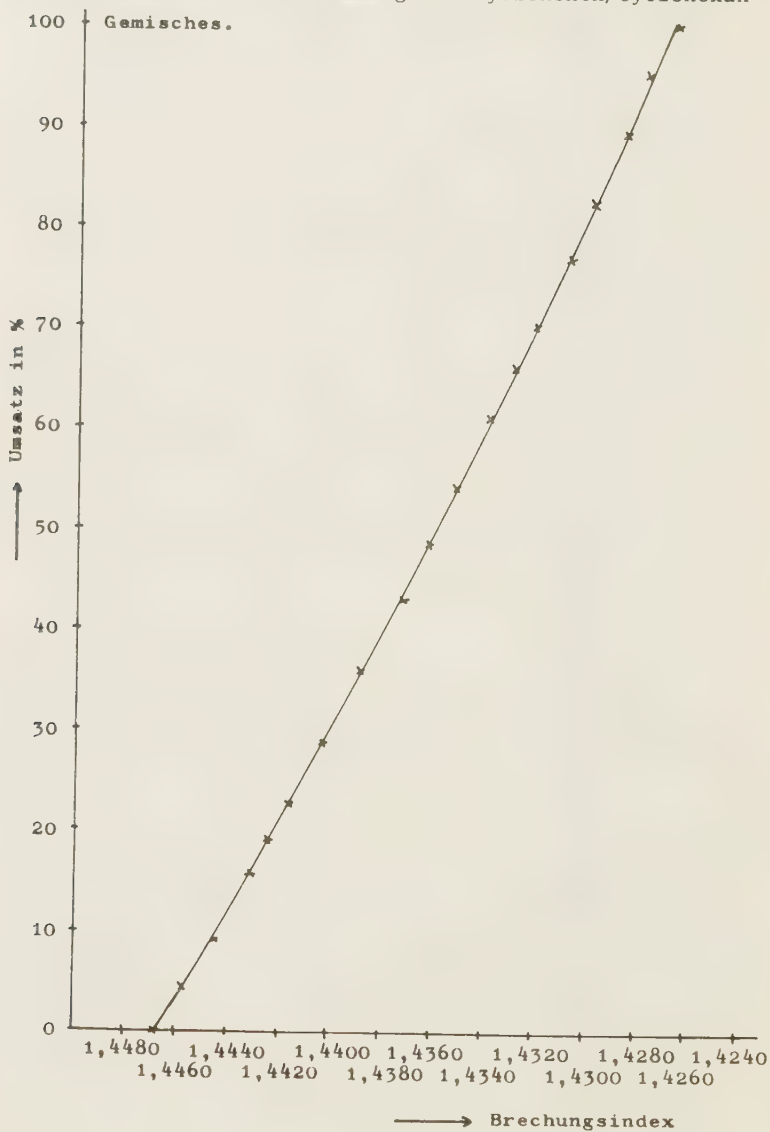
Die Oxide werden gemäß der auf Seite 9 angegebenen Vorschrift mit gereinigtem Wasserstoff zu den Metallen reduziert und getempert. Während des Reduzierens und Temperns ist Hahn (H_1) geöffnet und Hahn (H_2) geschlossen. Nachdem die Reduktion und das Tempern beendet und der Ofen auf etwa 50°C abgekühlt ist, kann mit der Hydrierung von Cyclohexen an den metallischen Kontakten begonnen werden. Dazu wird Hahn (H_1) geschlossen und Hahn (H_2) geöffnet, damit sich der Wasserstoff mit dem Dampfdruck des Cyclo-

Tabelle 17 :

Mischung A:Cyclohexen (in Mol) B:Cyclohexan (in Mol)	Umsatz (in%) $\frac{100 \cdot B}{A + B}$	Brechungsindex (bei 20°C)
Cyclohexen	0	1,4468
A = 0,04930 B = 0,00221	4,29	1,4457
A = 0,08874 B = 0,00922	9,41	1,4444
A = 0,04930 B = 0,00922	15,76	1,4431
A = 0,07888 B = 0,01844	18,95	1,4423
A = 0,02602 B = 0,00775	22,55	1,4416
A = 0,06902 B = 0,02766	28,61	1,4402
A = 0,04930 B = 0,02766	35,94	1,4387
A = 0,04930 B = 0,03688	42,80	1,4371
A = 0,04930 B = 0,04610	48,32	1,4361
A = 0,03944 B = 0,04610	53,89	1,4350
A = 0,02958 B = 0,04610	60,91	1,4337
A = 0,01183 B = 0,02305	66,08	1,4327
A = 0,01972 B = 0,04610	70,04	1,4319
A = 0,00690 B = 0,02305	76,96	1,4306
A = 0,00986 B = 0,04610	82,38	1,4296
A = 0,00986 B = 0,08192	89,26	1,4284
A = 0,00237 B = 0,04610	95,11	1,4276
Cyclohexan	100,00	1,4264

Abbildung 19

Eichkurve zur Bestimmung des Cyclohexen/Cyclohexan-
Gemisches.



hexens bei 28°C sättigt. Die Reaktionsprodukte werden in den Fällen (F_1) und (F_2) bzw. (F_3) und (F_4) mit Methanol-Trockeneis bzw. flüssigem Stickstoff ausgefroren. Die Reaktionsprodukte, die sich in den Kühlfallen angesammelt haben, werden in ein Schliffkölbchen gefüllt, gut vermischt, der Brechungsindex bei 20°C gemessen und daraus nach Abbildung 19 der Umsatz bestimmt. Die Reaktion wird etwa 30 Minuten bei jeder eingeregelter Temperatur laufen gelassen, und dann wird der Ofen auf eine etwa 20 bis 30°C höhere Temperatur eingestellt. Während dieser Zeit ist wieder Hahn (H_1) geöffnet und Hahn (H_2) geschlossen. Ist die gewünschte Temperatur erreicht, wird der Umsatz für diese Temperatur wie vorher angegeben bestimmt. In Temperaturschritten von 20 bis 30°C wird auf diese Weise der Umsatz bestimmt bis zu dem Temperaturgebiet, von dem ab eine Disproportionierung des Cyclohexens beobachtet wird. (Für die Eisen-Germanium-Mischkristallreihe ist das etwa ab 200 bis 225°C , für die Nickel-Germanium-Mischkristallreihe und Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe etwa ab 180°C der Fall.)

Um reproduzierbare Ergebnisse zu erhalten, ist es notwendig, daß vor der eigentlichen Messung der Katalysator etwa eine Stunde mit dem $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$ - Gemisch behandelt wird.

Zur Feststellung des Blindwertes der Apparatur, wurden Messungen bei verschiedenen Temperaturen ohne Katalysator unter Bedingungen, wie sie bei der späteren Hydrierung herrschen, ausgeführt. Es zeigt sich, daß bis 250°C keine Reaktion des $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_{10}$ - Gemisches an der Glaswand auftritt.

6. Wiedergabe der Meßergebnisse

In Tabelle 18 und Abbildung 20 ist stellvertretend für alle untersuchten Katalysatoren die Reproduzierbarkeit der Umsätze für zwei verschiedene Kobalt - Katalysatoren wiedergegeben.

Die Ergebnisse der Cyclohexenhydrierung der drei Mischkristallreihen sind in Tabelle 19 bis 21 und den Abbil-

dungen 21 bis 23 zusammengestellt.

In Tabelle 22 und Abbildung 24 bis 26 sind die Umsätze in Prozenten und die spezifische Aktivität (Umsatz pro gr und qm) für eine bestimmte Temperatur in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium (in Atom-%) für die drei Mischkristallreihen angeführt.

Tabelle 18 : Reproduzierbarkeit der Ergebnisse an zwei verschiedenen Kobalt - Katalysatoren.

KONTAKT A	1.	Temp. in °C	50	70	105	125	155	180	205	225
		Umsatz in %	3,2	3,5	86,7	85,8	79,1	74,2	48,2	24,3
	2.	Temp. in °C	50	85	105	125	155	180	200	-
		Umsatz in %	3,1	75,7	85,7	86,9	78,1	75,5	48,1	-
KONTAKT B	1.	Temp. in °C	50	75	105	130	150	180	200	225
		Umsatz in %	3,3	31,1	81,7	79,7	75,7	73,6	54,8	18,9
	2.	Temp. in °C	55	81	93	125	155	180	210	-
		Umsatz in %	3,1	62,6	77,5	75,5	72,0	69,0	34,7	-

Abbildung 20

Reproduzierbarkeit der Messungen an zwei verschiedenen Kobalt - Katalysatoren.

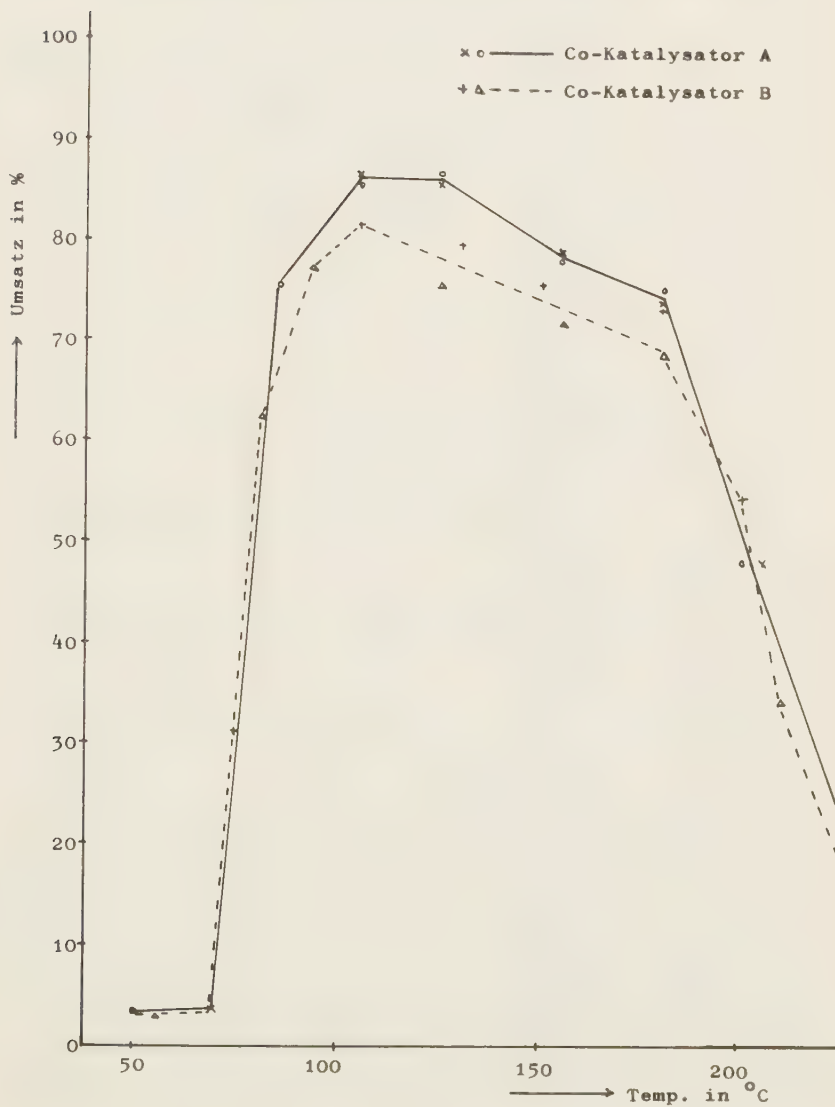


Tabelle 19 : Eisen-Germanium-Mischkristallreihe

Eisen (rein)	1.	Temp. in °C Umsatz in %	75	100	125	150	180	200	225
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	70	100	120	150	180	205	225
97%Fe + 3%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	200	225	250
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	200	225	250
94%Fe + 6%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	200	225	250
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	155	185	205	225	250
92%Fe + 8%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	200	225	250
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	205	225	250
90%Fe + 10%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	200	225	250
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	155	185	200	225	250
88%Fe + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	100	120	150	180	200	225	250
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	100	125	150	180	205	225	250

Abbildung 21 Eisen-Germanium-Mischkristallreihe

Umsatz bei verschiedener Temperaturen

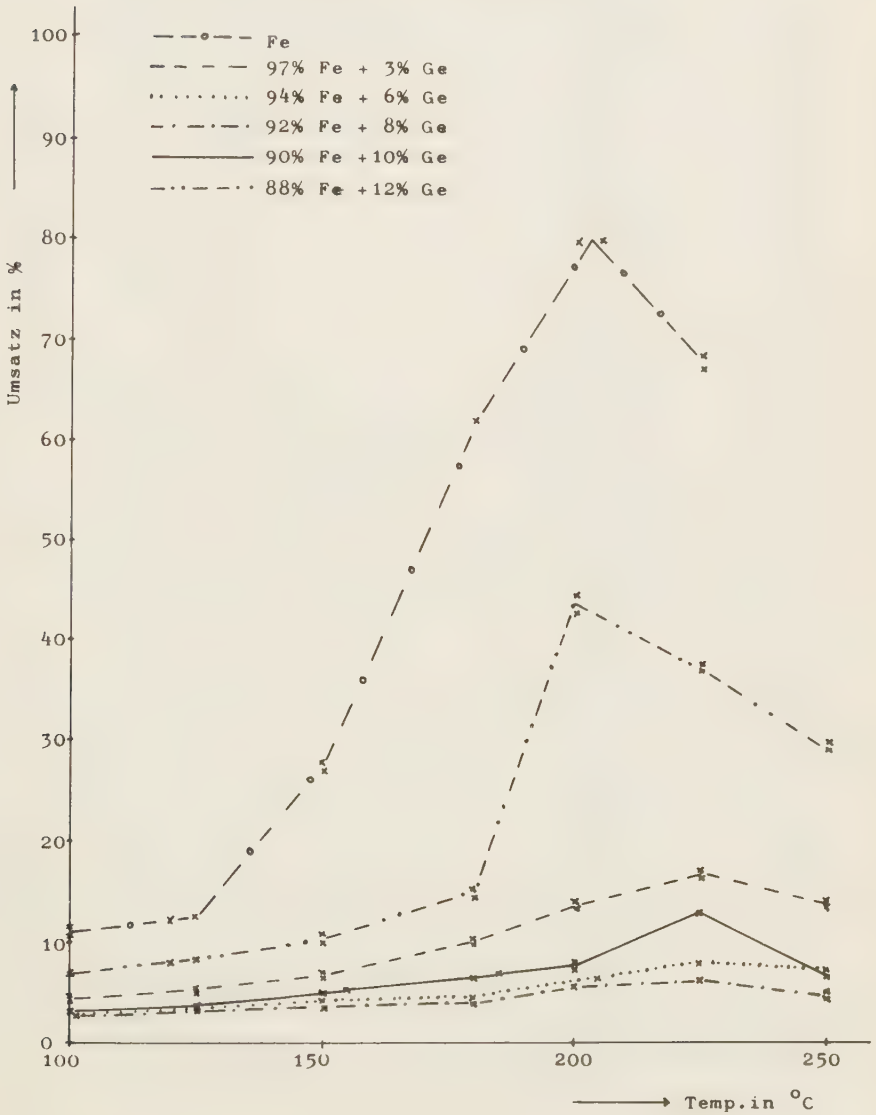


Tabelle 20 : Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

Nickel (rein)	1.	Temp. in °C Umsatz in %	55	80	100	125	150	180	200	225
			10,8	23,7	40,2	53,8	54,9	43,6	38,0	31,2
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	155	180	200	-
			9,1	20,9	41,2	53,4	57,2	41,2	39,1	-
98%Ni + 2%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	70	100	125	150	180	200	225
			8,5	13,2	33,1	35,9	42,6	38,7	31,9	23,0
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	150	180	200	-
			8,0	14,8	32,5	37,0	41,8	37,9	30,6	
95%Ni + 5%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	150	180	200	225
			5,7	7,1	10,6	12,0	16,7	17,5	17,2	10,2
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	105	125	150	180	200	-
			5,1	6,5	11,1	11,4	15,8	17,0	16,3	-
92%Ni + 8%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	70	100	125	155	180	200	225
			6,5	10,7	17,0	19,5	25,0	28,6	24,3	20,2
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	150	180	200	-
			6,0	11,2	16,3	20,1	24,4	28,1	24,0	-
90%Ni + 10%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	55	80	100	120	155	180	200	225
			13,2	26,2	28,6	30,7	46,8	48,5	42,7	34,1
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	150	180	200	-
			11,1	23,2	29,2	34,1	44,5	49,1	44,2	-
88%Ni + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	75	100	125	155	180	200	225
			12,0	32,8	39,7	49,0	59,5	59,6	53,8	42,2
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	55	75	100	125	150	180	200	-
			13,7	30,5	40,9	48,2	60,7	59,1	52,3	

Abbildung 22 Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

Umsatz bei verschiedenen Temperaturen

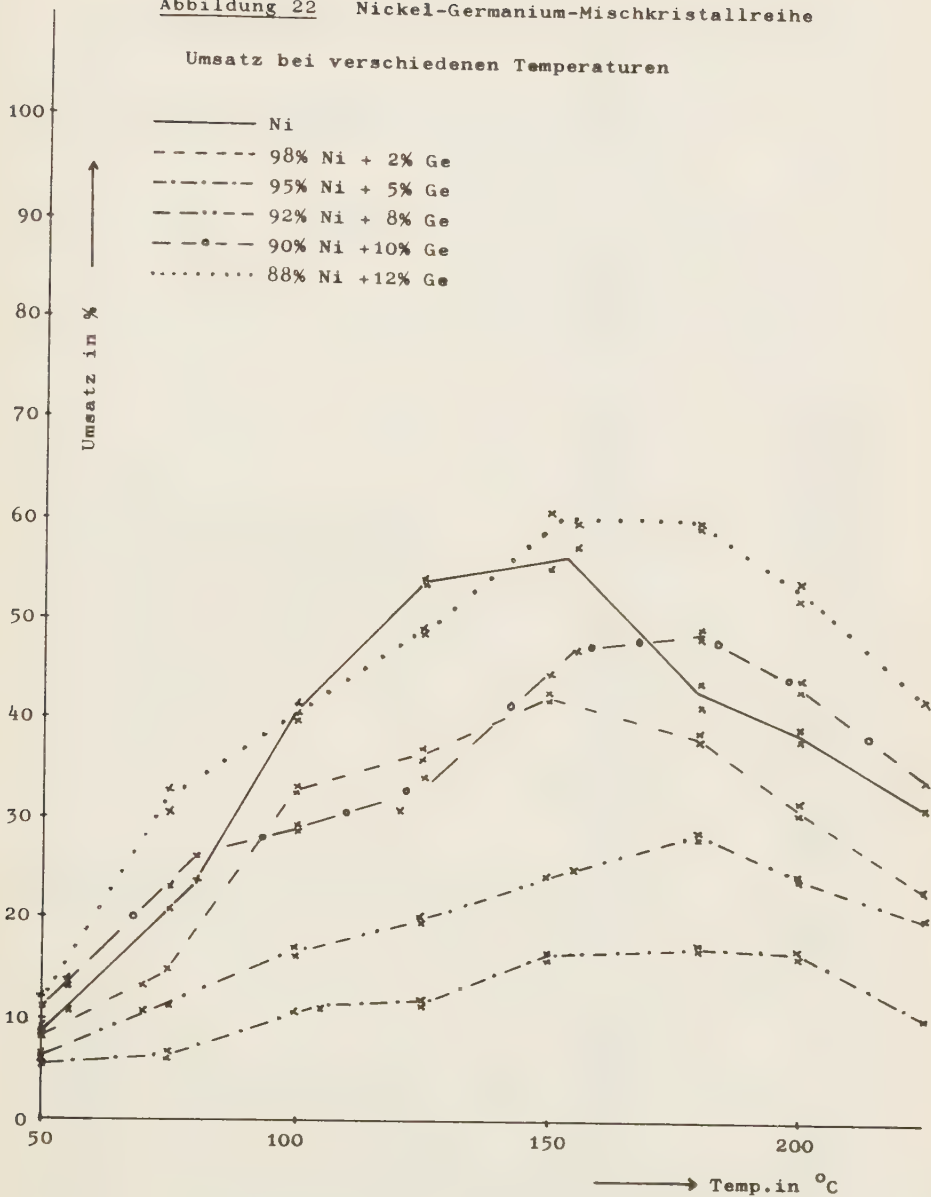


Tabelle 21 : Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

Kobalt (rein)	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	70	105	125	155	180	205	225
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,2	3,5	86,7	85,8	79,1	74,2	48,2	24,3
98%Co + 2%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	85	105	125	155	180	200	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,1	75,7	85,7	86,9	78,1	75,5	48,1	-
95%Co + 5%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	55	73	110	125	155	180	205	225
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,5	43,2	100	100	96,8	90,2	69,5	33,7
92%Co + 8%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	83	105	130	150	180	-	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,1	91,7	100	100	98,1	88,6	-	-
90%Co + 10%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	90	105	125	155	180	205	220
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,5	97,8	96,7	97,1	96,3	85,6	63,6	39,2
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	67	83	105	125	150	180	200	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	92,8	98	97,5	98,7	97,1	83,8	65,1	-
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	88	105	125	155	185	205	225
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,1	96,3	95,3	91,3	89,1	85,6	63,6	25
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	66	81	100	125	155	180	200	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	85,0	93,3	96,0	92,0	92,2	87,1	61,1	-
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	78	105	125	150	185	205	225
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,3	87,7	90,2	87,0	86,2	81,2	62,9	24,1
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	55	80	100	125	155	180	200	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	25,5	85,6	89,1	90,3	89,0	79,3	65,1	-
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	50	78	105	125	155	180	205	220
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	3,3	97,1	96,3	89,4	83,8	74,4	51,2	39,1
88%Co + 12%Ge in Atom-%	1.	Temp. in °C Umsatz in %	62	84	105	125	155	180	-	-
	2.	Temp. in °C Umsatz in %	87,7	96,6	97,2	94,1	81,7	72,8	-	-

Abbildung 23

Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

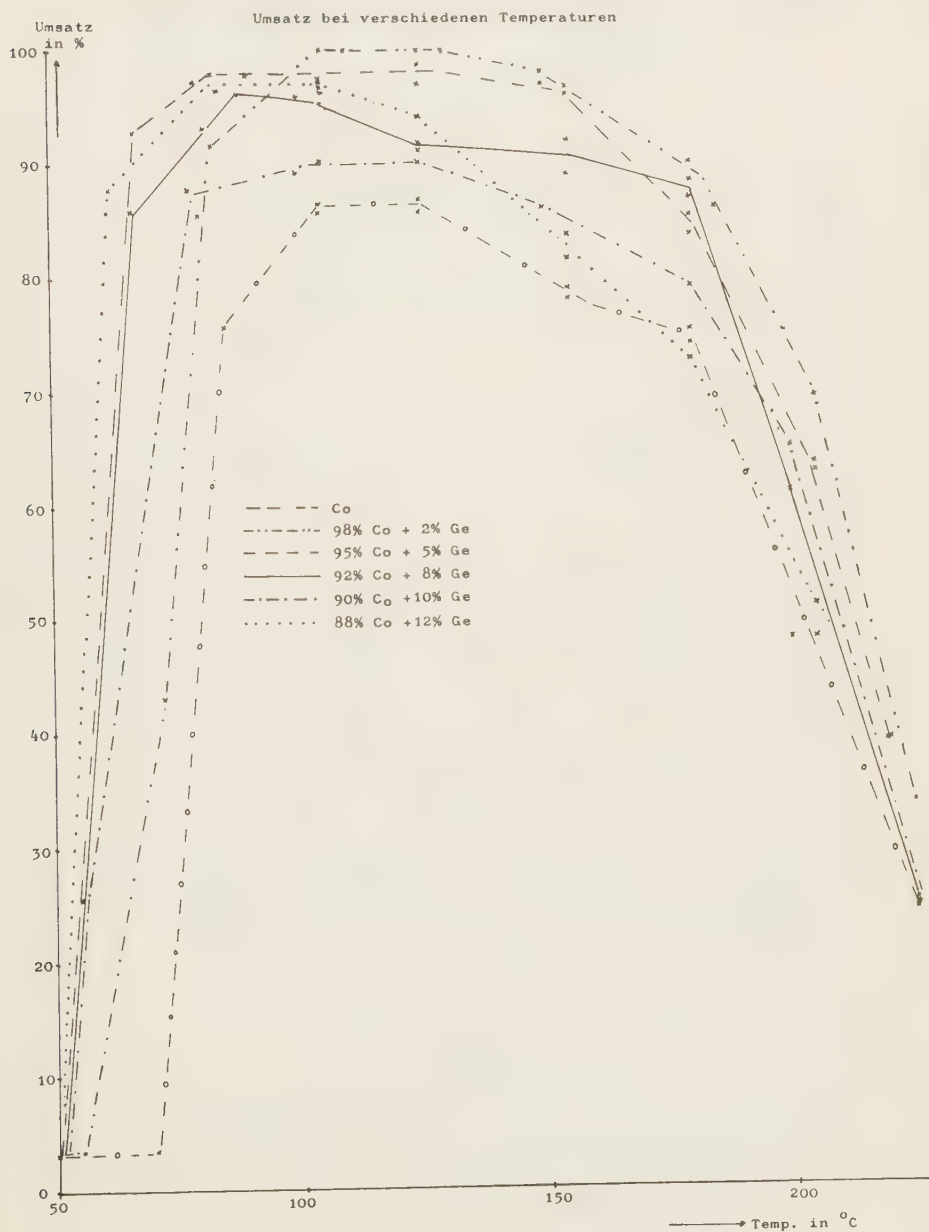


Tabelle 22 : Maximale Umsätze und spezifische Aktivitäten der drei Mischkristallreihen für die Cyclohexenhydrierung.

		Me (rein)	Me : Ge in Atom-%						
			98:2	97:3	95:5	94:6	92:8	90:10	88:12
Fe-Ge-Reihe	Umsatz in% bei 225°C	68,3	- ⁺⁾	17,1	- ⁺⁾	7,7	6,0	12,8	37,6 ^{*)}
	spez.Aktivität bei 225°C	65,0	- ⁺⁾	12,2	- ⁺⁾	6,1	5,0	9,1	41,3 ^{*)}
Ni-Ge-Reihe	Umsatz in% bei 150°C	54,9	42,6	- ⁺⁾	16,7	- ⁺⁾	24,4	44,5	60,7 ^{*)}
	spez.Aktivität bei 150°C	98,0	76,1	- ⁺⁾	19,9	- ⁺⁾	29,0	39,7	43,3 ^{*)}
Co-Ge-Reihe	Umsatz in% bei 105°C	86,7	100,0	- ⁺⁾	97,5	- ⁺⁾	95,3	90,2 ^{*)}	97,2 ^{*)}
	spez.Aktivität bei 105°C	103,2	71,4	- ⁺⁾	58,0	- ⁺⁾	45,3	47,7 ^{*)}	53,4 ^{*)}

⁺⁾ diese Präparate wurden nicht untersucht.

^{*)} wahrscheinliche Phasengrenze

Unter spezifischer Aktivität soll hier ein Umsatz verstanden werden, den ein Gramm Katalysator mit einer spezifischen Oberfläche von einem qm hätte.

Abbildung 24 Eisen-Germanium-Mischkristallreihe

Umsatz und spezifische Aktivität bei 225°C

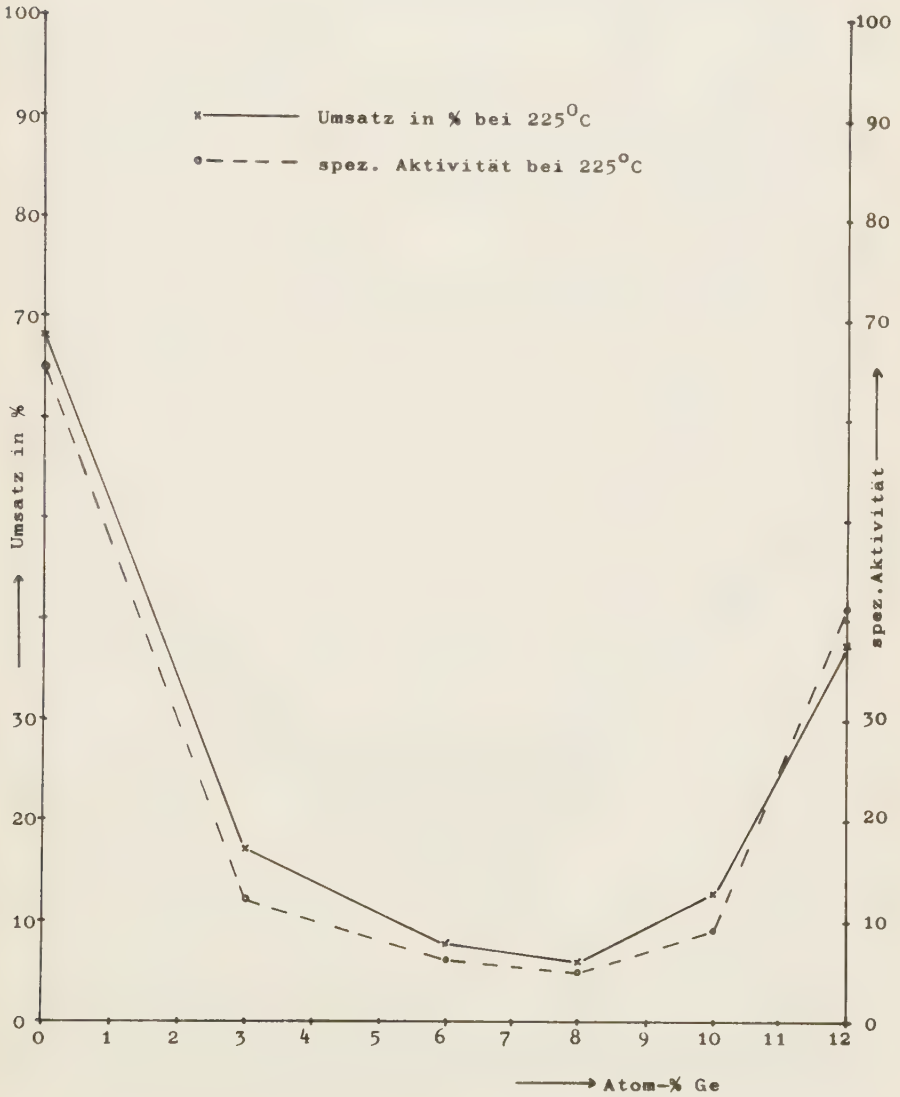


Abbildung 25 Nickel-Germanium-Mischkristallreihe

Umsatz und spezifische Aktivität bei 150°C

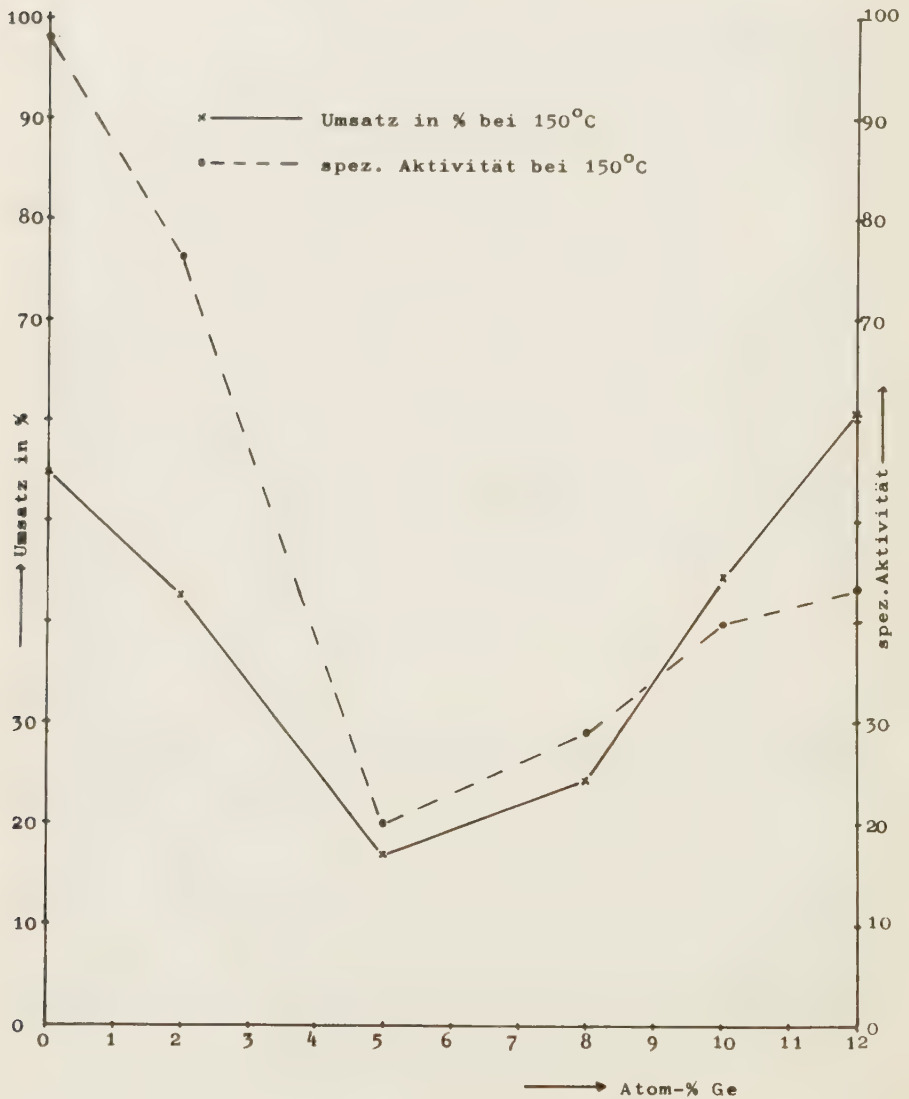
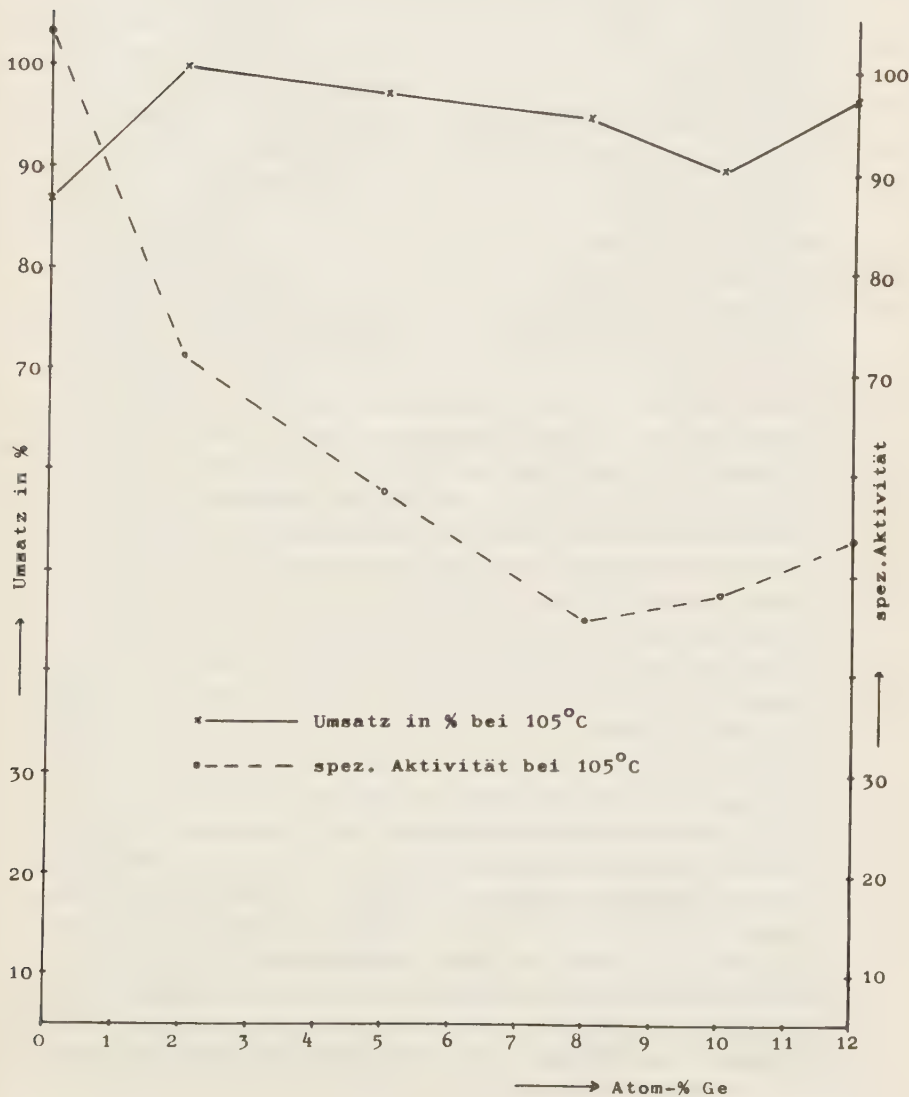


Abbildung 26 Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe

Umsatz und spezifische Aktivität bei 105°C



7. Diskussion der Meßergebnisse

Die Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium- Mischkristalle im Bereich der α - Phase zeigen bei der Verwendung als Hydrierungskatalysatoren für Cyclohexen ein ähnliches Verhalten. Der Umsatz in Prozenten in Abhängigkeit von der Temperatur nimmt nahezu linear zu. Für Eisen und dessen Mischkristalle mit Germanium läuft ab 225°C neben der Hydrierung des Cyclohexens zu Cyclohexan die Disproportionierung des Cyclohexens zu Benzol und Cyclohexan ab. Für Nickel und dessen Mischkristalle mit Germanium ist das etwa ab 180°C der Fall. Dieses äußert sich nach Abbildung 21 und 22 in einer scheinbaren Abnahme des Umsatzes. (Das durch die Disproportionierung des Cyclohexens entstehende Benzol verschiebt den Brechungsindex nach höheren Werten hin, so daß auf Grund der Eichkurve ein niedrigerer Umsatz gefunden wird, siehe Seite 72.) Die maximalen Umsätze für die Eisen-Germanium-Mischkristallreihe liegen infolgedessen bei 200-225°C, für die Nickel-Germanium-Mischkristallreihe bei 150 bis 180°C. Wie Abbildung 24 und 25 zeigen, verläuft der Umsatz ebenso wie die spezifische Aktivität für die Eisen-Nickelkatalysatoren mit steigender Konzentration von Germanium durch ein Minimum. Das Minimum liegt bei der Eisen-Germanium-Mischkristallreihe in der Gegend von 6-8 Atom-% Germanium. Die wieder ansteigende spezifische Aktivität erreicht für den Mischkristall mit 12 Atom-% Germanium bei der Eisenreihe etwa 60% der spezifischen Aktivität des reinen Eisens, bei der Nickelreihe etwa 50% des reinen Nickels.

Das Kobalt und die Kobalt-Germanium-Mischkristalle zeigen ein vollkommen anderes Verhalten. Sie sind wesentlich aktiver als die Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium-Mischkristalle. Im Temperaturgebiet zwischen 55 bis 85°C steigt der Umsatz plötzlich von etwa 5% auf 70 bis 90% an, bleibt bis etwa 180°C konstant und nimmt dann bedingt durch die beginnende Disproportionierung des Cyclohexens wieder ab. Mit der benutzten Hydrierungsapparatur war es nicht möglich den genauen Temperaturbereich festzustellen, in dem der steile

Anstieg des Umsatzes beginnt. (Dieses bleibt neuen Untersuchungen vorbehalten, wie auch die Frage, in welchem Maß das Temperaturgebiet des plötzlichen Anstiegs des Umsatzes von dem zulegierten Germanium abhängt. Die in Abbildung 23 dargestellten Umsatzkurven in Abhängigkeit von der Temperatur lassen die Vermutung zu, daß innerhalb der Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe der plötzliche Umsatzanstieg durch steigenden Germaniumgehalt nach tieferen Temperaturen hin verschoben wird.)

G. Rienäcker und S. Unger (9) fanden bei der Hydrierung von Benzol an Nickel-, Kobalt-, Eisen-, und Kupferkatalysatoren, daß Kobalt wesentlich aktiver ist als die anderen von ihnen untersuchten Katalysatoren. Sie stellten ebenfalls einen steilen Anstieg des Umsatzes bei relativ tiefen Temperaturen fest.

A. M. Rubenstein und N. A. Pribytkowa (40), die die Hydrierungs- und Dehydrierungsreaktionen an α - und β -Kobalt untersuchten, fanden besonders bei der Hydrierung und Dehydrierung von cyclischen Kohlenwasserstoffen in der Dampfphase, daß das hexagonale α -Kobalt viel aktiver ist als das kubischflächenzentrierte β -Kobalt.

Die eigenen Untersuchungen lassen die Vermutung zu, daß der Aktivitätsanstieg durch eine Umwandlung des kubischflächenzentrierten α -Kobalt in das hexagonale β -Kobalt bedingt ist. Nach der Reduktion des Kobaltoxids mit Wasserstoff liegt stets das kubischflächenzentrierte β -Kobalt vor, während nach dem steilen Anstieg der Hydrierungsaktivität die hexagonale α -Struktur gefunden wird. Wie schon auf Seite 14 ausgeführt wurde, wird die kubischflächenzentrierte β -Struktur wahrscheinlich durch den Einbau von Wasserstoff normalerweise stabilisiert. Es kann nun sein, daß bei zunehmender Temperatur bei der Hydrierung der im Gitter gelöste Wasserstoff zunehmend beansprucht wird und dadurch die bei dieser Temperatur instabile β -Struktur in die stabile α -Struktur umklappt, und dadurch der beobachtete starke Aktivitätsanstieg bedingt ist. (Zur näheren Unter-

suchung dieser Erscheinung sind Versuche geplant, die eine Beobachtung der Gitterumwandlung während der Hydrierung zulassen.)

Der Umsatz bzw. die spezifische Aktivität für 105°C in Abhängigkeit von dem zulegierten Germanium ist in Abbildung 26 dargestellt. Für alle Mischkristalle ist der Umsatz nahezu konstant, während die spezifische Aktivität bis zur Phasengrenze hin stark abnimmt. Der Mischkristall mit 8 Atom-% Germanium hat nur noch etwa 45% der spezifischen Aktivität des reinen Kobalts.

VIII. VERGLEICH DER ERGEBNISSE DER AMEISENSÄUREDEHYDRIERUNG CYCLOHEXENHYDRIERUNG

Vergleicht man die spezifischen Aktivitäten für die Ameisensäuredehydrierung mit denen der Cyclohexenhydrierung, dann stellt man fest:

a) Eisen-Germanium- α -Phase

Die spezifische Aktivität für die Temperatur der maximalen Aktivität gegen die Konzentration des zulegierten Germaniums aufgetragen geht bei beiden Testreaktionen durch ein Minimum, das in der Gegend von 6-8 Atom-% Germanium liegt. Ein ähnlicher Verlauf der katalytischen Aktivität wurde auch von P.Royen und W.Deninger (1) bei der Kohlenoxidsplaltung gefunden.

b) Nickel-Germanium- α -Phase

Bei diesen Mischkatalysatoren ist kein ähnlicher Verlauf der spezifischen Aktivität in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium für beide Testreaktionen festzustellen. Für die Ameisensäuredehydrierung wird eine schwache Zunahme der spezifischen Aktivität beobachtet, während diese bei der Cyclohexenhydrierung durch ein Minimum verläuft, das in der Gegend von 5-8 Atom-% liegt. Das unterschiedliche Verhalten der Mischkatalysatoren gegenüber der Dehydrierung von Ameisensäure und der Hydrierung von Cyclohexen ist wahrscheinlich dadurch bedingt, daß Nickel ein wesentlich besserer Dehydrierungs- als Hydrierungskatalysator ist. Das zulegierte Germanium hat deshalb einen weit geringeren Einfluß auf die katalytische Aktivität des Nickels gegenüber der Ameisensäuredehydrierung als gegenüber der Cyclohexenhydrierung.

c) Kobalt-Germanium- α bzw. β -Phase

Die spezifische Aktivität in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium nimmt bis zur Phasengrenze nur wenig ab für den Ameisensäurezerfall, bei der Cyclohexenhydrierung dagegen ist die Abnahme wesentlich größer. Beim Vergleich beider Testreaktionen muß aber beachtet werden, daß bei der Ameisensäuredehydrierung stets die kubisch-flächen-

zentrierte β -Phase vorlag, während bei der Cyclohexenhydrierung die hexagonale α -Phase als Katalysator wirkt.

Wodurch der Verlauf der spezifische Aktivität bei der Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium- α -Phase bedingt ist konnte im Rahmen dieser Arbeit nicht geklärt werden. Der anfängliche Abfall der spezifischen Aktivität bis zu den Mischkristallen mit 8 Atom-% Germanium ist wahrscheinlich auf die Hemmung der Reaktionsaktivität durch das zulegierte Germanium zurückzuführen. Für den Anstieg der Aktivität ab 8 Atom-% Germanium bis zur Phasengrenze müssen andere Gründe maßgebend sein. Es wurde versucht ein Zusammenhang zwischen den durch den Einbau von Germanium in Eisen und Nickel verursachten Gitterstörungen und der spezifischen Aktivität herzustellen, indem angenommen wurde, daß der Verlauf der spezifischen Aktivität mit zunehmender Konzentration von Germanium durch die Überlagerung zweier Effekte bedingt sein könnte. Einmal wird durch den Einbau von Germanium in Eisen und Nickel dessen katalytische Wirksamkeit herabgesetzt, während die erzeugten Gitterstörungen diese erhöhen können. Bei der Bestimmung der Gitterstörungen zeigt sich aber, daß zwar bei der Nickel-Germanium- α -Phase eine Erhöhung der Gitterstörungen beobachtet wird, während das bei der Eisen-Germanium- α -Phase in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium nicht der Fall ist. Daraus ist zu schließen, daß die Erhöhung der Gitterstörungen nicht allein für den Anstieg der spezifischen Aktivität verantwortlich sind. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die physikalischen und elektronischen Eigenschaften der Mischkristalle mit Germanium dafür verantwortlich sind. Die starke Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Ameisensäuredehydrierung bei den drei Mischkristallreihen für die Mischkristalle mit 8-10 Atom-% Germanium deutet darauf hin.

IX. ZUSAMMENFASSUNG

In Fortführung früherer Arbeiten über die katalytischen Eigenschaften binärer Phasen werden in der vorliegenden Arbeit die Dehydrierung der Ameisensäure und Hydrierung des Cyclohexens an den α -Phasen des Eisens, Nickels und Kobalts mit Germanium in Abhängigkeit von der Konzentration des zulegierten Germaniums bis zur Phasengrenze untersucht.

- 1) Die Mischkristalle werden durch Reduktion der feinst ineinander verteilten Oxidgemische mit Wasserstoff hergestellt.
- 2) Von den drei Mischkristallreihen werden die Gitterkonstanten in Abhängigkeit von der Zusatzkomponente bestimmt, einmal um den Grad der Homogenisierung der Mischkristalle zu prüfen, zum anderen um festzustellen, ob das Gebiet der α -Phase noch nicht überschritten ist.

Von der Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium-Mischkristallreihe werden in Abhängigkeit vom zulegierten Germanium die Teilchengrößen und Gitterstörungen bestimmt.

Für alle Mischkristalle werden die Oberflächen nach B.E.T. bestimmt.

- 3) Der katalytische Ameisensäuredampfzerfall zeigt für die drei Mischkristallreihen bei den spezifischen Aktivitäten für die Eisen-Germanium-Reihe einen Verlauf durch ein Minimum, das bei etwa 6 Atom-% Germanium liegt, während bei der Nickel-Germanium-Reihe ein schwacher Anstieg und bei der Kobalt-Germanium-Reihe ein schwacher aber stetiger Abfall beobachtet wird.

Die Aktivierungsenergie ändert sich für die Mischkristalle mit geringen Germaniumgehalten innerhalb einer Mischkristallreihe nur wenig, während für die Mischkristalle mit höheren Germaniumgehalten, die nach röntgenographischen Befunden noch eindeutig im Gebiet der α -Phase liegen, eine Erniedrigung der Aktivierungsenergie beobachtet wird. (Bei der Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium-Reihe tritt die Erniedrigung der Aktivierungsenergie bei etwa 8 Atom-% Germanium, bei

der Kobalt-Germanium-Reihe bei etwa 5 Atom-% Germanium ein.)

- 4) Bei der katalytischen Cyclohexenhydrierung zeigen die Eisen-Germanium- und Nickel-Germanium-Reihe bis etwa 5 Atom-% Germanium eine Abnahme und ab etwa 8 Atom-% Germanium bis zur Phasengrenze eine eindeutige Zunahme der spezifischen Aktivität.

Die Kobalt-Germanium-Reihe kann mit diesen beiden nicht verglichen werden, da hier bei relativ tiefen Temperaturen höchst wahrscheinlich eine Gitterumwandlung vom kubisch-flächenzentrierten zum hexagonalen Gitter stattfindet, auf Grund dessen der Umsatz einen plötzlichen Anstieg zeigt.

- 5) Beim Vergleich der Ameisensäuredehydrierung und Cyclohexenhydrierung zeigt sich, daß vorallem die Eisen-Germanium-Mischkristallreihe für die beiden Katalysen einen ähnlichen Verlauf der katalytischen Aktivität hat, während dies bei der Nickel-Germanium- und Kobalt-Germanium-Mischkristallreihe weniger ausgeprägt ist.
- 6) Die Erniedrigung der Aktivierungsenergie für die Ameisensäuredehydrierung bei allen drei Mischkristallreihen und der Verlauf der spezifischen Aktivität durch ein Minimum bei steigendem Anteil der Zusatzkomponente kann nicht mit dem Gang der Leitfähigkeit und nicht befriedigend durch Gitterstörungen erklärt werden. Zur Erklärung dieser Befunde ist es vielmehr in Fortführung dieser Arbeit notwendig den elektronischen Zustand der Mischkristalle zu bestimmen. Dazu wären vorallem magnetische Messungen oberhalb des Curie-Punktes oder auch Hall-Effekt Messungen geeignet. Hierfür stehen zur Zeit dem Institut nicht die entsprechenden Meßeinrichtungen zur Verfügung.

X. LITERATURVERZEICHNIS

- (1) P.Royen u. W. Deninger
Dissertation, Frankfurt/Main, 1959
- (2) A. Rutte Witt u. G. Masing
Zeitschr. f. Metallkunde 32,
1940, S. 52-61
- (3) H. Pfisterer u. K. Schubert
Zeitschr. f. Metallkunde 40,
1949, S. 378
- (4) P. Royen u. W. Deninger
Diplomarbeit, Frankfurt/Main, 1957
- (5) P. Royen u. H. Lommel
Diplomarbeit, Frankfurt/Main, 1960
- (6) P. Royen u. W. Sterzel
Diplomarbeit, Frankfurt/Main, 1960
- (7) J. B. Hess u. C. S. Barrett
J. Metals 4, 1952, S. 645-647
- (8) Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie
Kobalt, Teil A, Ergänzungsband Nr 58,
1961, S. 230 f., Verlag Chemie, Weinheim
- (9) G. Rienäcker u. S. Unger
Z. anorg. allg. Chem. 274
1953, S. 47-51
- (10) H. Nowotny u. R. Juza
Z. anorg. allg. Chem. 253
1945, S. 109
- (11) H. Remy
Lehrbuch der anorg. Chemie Bd. II
1959, S. 345, Akadem. Verlagsgesell-
schaft Leipzig
- (12) W. A. Rachinger
J. sci. Instruments 25, 1948, S. 254
- (13) H. P. Klug u. L. E. Alexander
X-Ray Diffraction Procedures, 1954
New York, J. Wiley u. Sons, Inc.
- (14) P. Royen u. H. Romeis
Dissertation, Frankfurt/Main, 1960
- (15) P. Royen u. W. Tolksdorf
Dissertation, Frankfurt/Main, 1960
- (16) G. Haase u. P. Knoll
Dissertation, Frankfurt/Main, 1959
- (17) S. Brunauer, P. H. Emmett u. E. Teller
J. Amer. chem. Soc. 60, 1938, S. 309
- (18) G. Grube
Zeitschr. f. Elektrochem. 54,
1950, S. 99
- (19) G. M. Schwab, H. Noller u. J. Bloch
Handbuch der Katalyse, 5. Band
Wien 1957, Heterogene Katalyse II
S. 329 f.
- (20) J. Fahrenfort, L. L. Van Reijen u. W. M. H. Sachtler
Zeitschr. f. Elektrochem. 64,
1960, S. 216-224
- (21) G. Rienäcker u. Mitarbeiter
Handbuch der Katalyse, 5. Band
Wien 1957, Heterogene Katalyse II
S. 329 u. 485 f.

- (22) G. Rienäcker u. N. Hansen
Z. anorg. allg. Chem. 285
1956, S. 283
- (23) G. M. Schwab
Trans Farad. Soc. 42, 1946, S. 689
Zeitschr. f. Elektrochem. 53,
1949, S. 274
Discuss. Farad. Soc. 8, 1950, S. 166
- (24) D. A. Dowden u. P. W. Reynolds
Discuss. Farad. Soc. 8, 1950, S. 190
- (25) B. Suhrman u. G. Wedler
Zeitschr. f. Elektrochem. 60,
1956, S. 892
- (26) G. Rienäcker u. N. Hansen
Z. anorg. allg. Chem. 284
1956, S. 162
Angewandte Chemie 68, 1956, S. 41
- (27) E. H. Constable
Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A
108, 1955, S. 355
- (28) G. M. Schwab
Z. physik. Chemie, Abt. B 5, 1929, S. 406
- (29) E. Cremer u. G. M. Schwab
Z. physik. Chemie, Abt. A 144, 1929, S. 243
- (30) E. Cremer
Advances in Catalysis VII, 1955
S. 75-91, Academic Press, New York
- (31) G. Rienäcker
Z. anorg. allg. Chem. 227
1936, S. 358
- (32) P. Royen u. G. Langhans
Dissertation, Frankfurt/Main, 1960
Z. anorg. allg. Chem. 315
1962, S. 4
- (33) W. Waring
Chem. Review 51, 1952, S. 171-183
- (34) G. Rienäcker u. G. Techel
Z. anorg. allg. Chem. 304
1960, S. 58
- (35) S. D. Fridman u. M. Ja. Kagan
Z. allg. Chemie (Moskau) 21
1950, S. 874-884
- (36) P. Royen u. Mitarbeiter
Z. anorg. allg. Chem. 293
1957, S. 5-32
Z. anorg. allg. Chem. 313
1961, S. 144-153
- (37) A. Eucken
Zeitschr. f. Elektrochem. 54,
1950, S. 108
- (38) P. Royen u. W. Blumrich
Dissertation, Frankfurt/Main, 1956
Z. anorg. allg. Chem. 293
1957, S. 5-32
- (39) A. F. Forziati, D. L. Carmien u. F. D. Rossini
Journal Research of Bureau of
Standards 45, 1950, S. 406
- (40) A. M. Rubenstein u. N. A. Pribytkowa
Nachricht. Akad. Wiss. UdSSR, Abt.
Chem. Wiss. 1951, S. 70-80

Meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Professor Dr. Paul R o y e n

unter dessen Anleitung die vorliegende Arbeit entstanden ist, danke ich ergebenst für die zahlreichen Diskussionen und die wertvollen Anregungen zu dieser Arbeit, sowie für die mir vielfach zuteil gewordene verständnisvolle und großzügige Förderung.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemie (Verband der chemischen Industrie e. V.) danke ich für die Mittel und Geräte zur Durchführung der Arbeit.

Lebenslauf

Am 23. September 1933 wurde ich, Heinz Roßwurm, als Sohn des Schlossers Wilhelm Roßwurm und seiner Ehefrau Elli, geborene Scherer, in Hausen ü/Aar geboren. Von Ostern 1939 bis Herbst 1943 besuchte ich die Volksschule in Hausen ü/Aar und anschließend das Realgymnasium in Limburg/Lahn. Dort legte ich im März 1953 die Reifeprüfung ab.

Zum Wintersemester 1953 begann ich mit dem Chemiestudium an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt am Main. Im Januar 1957 legte ich die Diplomchemiker-Vorprüfung ab und im Januar 1959 die Diplomchemiker-Hauptprüfung. Die Diplomarbeit fertigte ich in der Zeit von Februar bis November 1959 im Institut für anorganische Chemie an.

Seit Dezember 1959 habe ich die Verwaltung einer wissenschaftlichen Assistentenstelle im geologisch-palaeontologischen Institut der Universität Frankfurt am Main inne.

Die vorliegende Arbeit entstand in der Zeit von Dezember 1959 bis April 1963 unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. Paul Royen.

